



# Composites nanotubes de carbone - nanoparticules de platine enrobées pour électrodes de pile à combustible

Bertrand Baret

## ► To cite this version:

Bertrand Baret. Composites nanotubes de carbone - nanoparticules de platine enrobées pour électrodes de pile à combustible. Matériaux. Université de Versailles-Saint Quentin en Yvelines, 2009. Français. NNT: . tel-00356902v2

**HAL Id: tel-00356902**

**<https://theses.hal.science/tel-00356902v2>**

Submitted on 2 Jul 2009

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Université de Versailles – Saint-Quentin-en-Yvelines

THESE

Pour obtenir le grade de Docteur de l'Université de Versailles – Saint-Quentin-en-Yvelines

---

# Composites nanotubes de carbone – nanoparticules de platine enrobées pour électrodes de pile à combustible

---

Présentée par

Bertrand BARET

Soutenue le 12 janvier 2009 devant le jury constitué de :

M. Emmanuel Cadot  
M. Arnaud Etcheberry  
M. Jean-Michel Léger  
M. Jean-François Guillemoles  
M. Jean-Philippe Bourgoïn  
M. Henri Perez

Institut Lavoisier (Versailles)  
Institut Lavoisier (Versailles)  
LACCO (Poitiers)  
IRDEP (Chatou)  
CEA (Saclay)  
CEA (Saclay)

Président  
Directeur de thèse  
Rapporteur  
Rapporteur  
Examineur  
Examineur









*à Adeline,*



*« Je recherche en même temps l'éternel et l'éphémère »*

*Georges Perec*



## Remerciements

Au cours de ces trois années de thèse j'ai beaucoup appris. Ce qui pourrait sembler une évidence a été vraiment facilité par les rencontres et je voudrais remercier tous ceux qui ont fait que cette thèse se soit bien passée, directement ou non. J'espère avoir apporté à ces personnes qui m'ont aidé ou simplement côtoyé autant qu'eux-mêmes m'ont apporté.

D'abord, au CEA de Saclay, merci à Cécile Reynaud qui sait jongler avec les lasers et les nanoparticules en même temps, et qui est à l'écoute de tous. Merci aux secrétaires Véronique Gerczy et Jacqueline Bandura pour leur réponse à toutes les questions diverses et pour leur gentillesse. Je remercie également Dominique Porterat pour son support technique rapide et efficace. J'y associe également Aurélie Habert : merci à tous les deux, le temps gagné a été précieux ! J'ai également à ce titre une pensée pour Daniel Crozat qui m'a également dépanné à plusieurs reprises en début de thèse, et aux personnes de l'Atelier pour leur aide et leur bonne humeur.

Dans le Groupe Edifices Nanométriques, je commence par les gens de l'équipe : un grand merci à Henri Perez pour avoir supporté ma présence dans son propre bureau pendant 3 ans (tu l'as bien cherché !), et surtout pour m'avoir fait (re)découvrir les joies des expériences scientifiques, en musique en plus ! Je pense aussi à Sara Cavaliere et Pierre-Henri Aubert dont j'ai continué les travaux et sans qui je n'aurais probablement pas autant avancé. Enfin, merci à ceux qui ont été là pendant mon passage et qui prendront la suite pour un temps : Laurent Akrou et Julien Haccoun. Je vous souhaite de trouver votre voie et de garder votre bonne humeur et votre humour. Je témoigne aussi toute mon affection à Christelle Cremona pour les efforts qu'elle a fournis. Beaucoup d'aide et de conseils me sont également venus de l'équipe Nanotubes : merci à Martine Mayne-L'Hermite, Mathieu Pinault, Julien Glory et Michaël Helezen pour avoir fait l'interface avec l'équipe d'Henri malgré des disponibilités pas toujours compatibles. Enfin pour clore ce paragraphe, merci à Sylvie Marguet pour ses compétences en spectroscopie UV-visible et sa curiosité scientifique, à Thu-Hoa Tran-Thi, Olivier Guillois, Yann Leconte (et Servanne), Olivier Sublemontier (May the force be with you, Armelle and Lucas !), Nathalie Herlin-Boime pour leur présence toujours amicale. Bon vent également aux deux actuels doctorants en pyrolyse (et football) Vincent Maurice et Xavier Paquez ! Salutations aussi à Géraldine Carrot du LLB pour que continuent les fructueuses collaborations avec Henri, et plein de bonnes choses à François Gal pour sa thèse.

Pour clore cette partie « saclaysienne », de nombreux résultats de cette thèse ont été obtenus grâce à l'aide d'autres laboratoires du CEA. Ainsi, je remercie Jean-Marc Verbavatz pour la gestion du MET en libre accès. Pour le MEB, toute ma gratitude à Patrick Bonnaillie et Sylvie Poissonnet du SRMP pour avoir réalisé les observations. Dans ce même service, je salue particulièrement Hervé Martin pour ses conseils et ses prêts de matériel pour le polissage.

Je témoigne aussi toute ma gratitude aux personnes en-dehors de Saclay : à l'Institut Lavoisier de Versailles pour commencer je remercie Arnaud Etcheberry qui sait rester un directeur de thèse « cool » malgré son emploi du temps chargé, et pour ses lumières en XPS et électrochimie. Concernant l'XPS, un grand merci à Jacky Vigneron pour les mesures et pour avoir toujours été attentif à mes demandes. A Emmanuel de la Rochefoucault, merci pour la formation aux mesures d'angles de contact en pleine rédaction ! Pour les réponses aux questions administratives maintes fois ressassées, je remercie Chrystelle Scafarto pour son dévouement à l'Université de Versailles. Au LPS d'Orsay, je remercie chaleureusement Pierre-

Antoine Albouy pour les mesures de diffraction des rayons X et sa volonté de toujours améliorer les mesures, sans oublier sa bonne humeur ! Je salue également dans ce cadre toutes les personnes ayant participé au projet INNOVAME et notamment à Grenoble, merci à Arnaud Morin pour m'avoir accueilli lors des premiers tests en pile et pour l'intérêt qu'il a manifesté pour nos travaux. Je n'oublie pas non plus Vincent Noël, qui est intervenu au début de cette thèse : je me souviendrai que le mélange acide perchlorique / DMSO est comment dire...(d)étonnant !

Toute ma gratitude va également aux membres du jury pour avoir accepté d'évaluer ce travail : Emmanuel Cadot pour avoir assuré la présidence du jury, Jean-François Guillemoles et Jean-Michel Léger pour avoir rapporté le manuscrit, et Jean-Philippe Bourgoïn pour l'avoir examiné.

Sur un plan plus personnel je retiendrai énormément de rencontres pendant ces trois années. Je conserverai un très bon souvenir de tous les gens qui comme moi ont été « de passage » au CEA : Frédéric Lacour, Christophe Cantau, Sabine Crunaire, Aurélien Gohier, Mathieu Delmas, Hicham Maskrot, Irena Markovic, Lionel Combemale, Marie Barré, Bruno Pignon, Julien Marie... Mention spéciale aussi à « mi vecina del quinto » Célia Castro, et à Romain Dagnélie qui a évidemment voix au « chat-pitre ». Je n'oublie pas non plus aussi la formidable association MAIOT : Clémence Boulay, Stéphane Osterstock, Gaëlle Andreatta, Pierre-Jean Alet, Robin Piron, Satchin Soorkia, Stéphane Roux, Béatrice Matot, Steve Chauvet... longue vie à MAIOT et bon courage au bureau actuel ! Merci au club Volley pour les jeudis et les samedis sportifs et les performances enthousiasmantes de Saclay aux Intercentres CEA (sans oublier les tarifs imbattables !). J'ai vraiment découvert un sport et un état d'esprit sympa.

Je remercie enfin les personnes qui m'ont toujours encouragé : merci papa et maman de m'avoir soutenu. Merci à Jean-Christophe et Sandrine pour votre présence à mes côtés le jour de la soutenance. Merci à mes amis qui ont suivi de loin mon travail.





<b>Introduction générale .....</b>	<b>19</b>
<b>Chapitre I - Piles à combustible (PAC) et nanomatériaux .....</b>	<b>23</b>
<b>I.I. Présentation des PAC et utilisation du platine dans les PEMFC .....</b>	<b>23</b>
I.I.1. Présentation des PAC et des PEMFC .....	23
I.I.2. Le platine dans les PEMFC .....	26
<b>I.II. Nanoparticules de platine enrobées.....</b>	<b>28</b>
I.II.1. Présentation .....	28
I.II.2. Réduction de l'oxygène sur films de Langmuir-Blodgett de nanoparticules de platine enrobées .....	31
Activité électrochimique des nanoparticules en réduction de l'oxygène.....	31
Comportement d'électrode plane.....	32
Etude en fonction de la densité de platine .....	32
Influence de l'acide gras .....	33
<b>I.III. Les nanotubes de carbone.....</b>	<b>34</b>
I.III.1. Structure et propriétés .....	34
I.III.2. Traitements liés à la mise en œuvre des nanotubes .....	35
I.III.2.1. Traitements ultrasonores.....	35
I.III.2.2. Traitements de purification .....	36
Traitements chimiques .....	36
Traitements électrochimiques .....	36
Recuits .....	36
I.III.2.3. Fonctionnalisation des nanotubes et amélioration de leur dispersion .....	37
<b>I.IV. Associations nanotubes de carbone / nanoparticules de platine : état de l'art .....</b>	<b>38</b>
I.IV.1. Procédés de dépôt de platine sur nanotubes de carbone sous vide .....	39
I.IV.2. Procédés d'association par voie liquide .....	40
I.IV.2.1. Réduction de précurseurs de platine métallique sur nanotubes in situ .....	40
Réduction chimique.....	40
Réduction électrochimique (sur nanotubes immobilisés) .....	41
I.IV.2.2. Nanoparticules préformées enrobées sur nanotubes : approche bottom-up .....	41
I.IV.2.3. Quelques remarques sur l'adsorption de particules colloïdales sur une surface .....	43
<b>I.V. Conclusion .....</b>	<b>43</b>
<b>Chapitre II - Composites nanoparticules de platine enrobées / nanotubes de carbone et fabrication d'électrodes de PAC à faible densité surfacique de platine.....</b>	<b>45</b>
<b>II.I. Dispersion des nanotubes de carbone .....</b>	<b>45</b>
II.I.1. Types de traitements ultrasonores .....	46
II.I.1.1. Sonde .....	46
II.I.1.2. Bac .....	46
II.I.2. Détermination expérimentale de la répartition en taille des nanotubes de carbone après traitement ultrasonore.....	47
<b>II.II. Associations en voie liquide de nanoparticules de platine enrobées et de nanotubes de carbone : procédé et obtention d'une couverture maximale des nanotubes .....</b>	<b>49</b>
II.II.1. Recherche de la couverture maximale des nanotubes.....	49
II.II.1.1. Calcul des quantités relatives de nano-objets nécessaires .....	49
II.II.1.2. Méthode retenue pour réaliser des associations avec couverture maximale des nanotubes .....	50
II.II.2. Caractérisation du processus d'association .....	53
II.II.2.1. Spectroscopie UV/visible.....	53
Etude spectroscopique des nanoparticules de platine .....	53
Etude spectroscopique des nanotubes de carbone.....	55
Etudes spectroscopiques du processus d'association NP/NT=1 .....	56
II.II.2.2. Observations microscopiques .....	58

II.II.3. Etude expérimentale de quelques paramètres influant sur les associations NP/NT=1 .....	60
II.II.3.1. Effet de variations de la température .....	60
II.II.3.2. Effets des conditions d'agitation .....	62
Vitesse de rotation du barreau magnétique .....	63
Agitateur .....	63
Récipient utilisé .....	63
Conditions de l'ajout des nanoparticules .....	63
II.II.3.3. Effets de la couronne organique : Pt-1 / Pt-2 .....	64
Etude microscopique des associations Pt-1 et Pt-2 avec nanotubes de carbone .....	64
Effet de la présence de nanoparticules Pt-1 et Pt-2 sur la sédimentation des nanotubes ..	65
II.II.4. Bilan sur l'étude des associations NP/NT=1 .....	66
<b>II.III. Associations en voie liquide de nanoparticules de platine enrobées et de nanotubes de carbone : contrôle de la couverture des nanotubes par le rapport massique NP/NT .....</b>	<b>66</b>
II.III.1. Contrôle du rapport NP/NT dans le composite et couverture des nanotubes : étude microscopique .....	66
II.III.2. Etude en spectroscopie UV-visible par sédimentation : quantification du rendement de dépôt .....	67
II.III.3. Différences de comportement des associations en fonction du rapport NP/NT .....	68
II.III.3.1. Sédimentation des dispersions .....	68
II.III.3.2. Comparaison des cinétiques d'adsorption .....	69
<b>II.IV. Fabrication d'électrodes de PAC NP/NT / feutre par filtration .....</b>	<b>70</b>
II.IV.1. Principe .....	70
II.IV.2. Filtrations sur feutre de carbone et mesures de densité de platine .....	71
Filtration de nanotubes seuls .....	71
Filtration des associations NP/NT .....	71
II.IV.3. Caractérisations des électrodes .....	73
II.IV.3.1. Mesures d'épaisseurs par microscopie optique .....	73
II.IV.3.2. Porosité des électrodes NP/NT / feutre : étude microscopique .....	74
<b>II.V. Conclusion .....</b>	<b>75</b>
<b>Chapitre III - Caractérisations électrochimiques des électrodes NP/NT / feutre</b>	<b>77</b>
<b>III.I. Remarques sur les spécificités de nos systèmes : porosité, mouillabilité modulée, présence de la couronne organique .....</b>	<b>78</b>
III.I.1. Electrodes poreuses .....	78
III.I.2. Mouillabilité modulée des électrodes NP/NT / feutre .....	79
III.I.3. Présence de la couronne organique autour des nanoparticules de platine .....	80
<b>III.II. Etude de l'imprégnation des électrodes par consommation du gaz .....</b>	<b>80</b>
III.II.1. Mouillage, état de surface des électrodes et points triples .....	81
III.II.1.1. Mouillabilité du feutre de carbone et des couches actives .....	81
III.II.1.2. Vérification des comportements du feutre et des couches actives lors de l'immersion des électrodes .....	83
III.II.2. Voltampérogrammes obtenus et efficacité <i>a priori</i> de l'imprégnation par consommation du gaz .....	84
III.II.2.1. Allure des voltampérogrammes de consommation du gaz .....	85
Rapports NP/NT élevés .....	85
Rapports NP/NT faibles .....	86
III.II.2.2. Efficacité de la consommation de l'oxygène gazeux piégé dans l'électrode .....	86
Evaluation de la quantité d'oxygène piégée .....	86
Part de l'imprégnation due à la chute de pression dans l'électrode .....	89
Part de l'imprégnation due à la production d'eau liquide par la réaction de réduction de l'oxygène .....	90
III.II.2.3. Conclusion et ouverture .....	90

<b>III.III. Voltampérométrie cyclique : paramètres classiques et adaptation à nos électrodes</b>	<b>91</b>
III.III.1. Aire électroactive	92
III.III.2. Courant capacitif	93
III.III.3. Paramètre cinétique pour la réduction de l'oxygène	94
III.III.4. Aire de diffusion pour la réduction de l'oxygène	95
<b>III.IV. Etude par voltampérométrie cyclique des électrodes NP/NT / feutre imprégnées d'électrolyte</b>	<b>96</b>
III.IV.1. Mesure des aires électroactives par adsorption-désorption des protons	96
III.IV.1.1. Voltampérogrammes typiques des électrodes NP Pt-1/NT / feutre	96
III.IV.1.2. Comparaison des protocoles d'imprégnation : allure des voltampérogrammes en électrolyte désoxygéné	98
III.IV.1.3. Bilan sur les aires électroactives	98
III.IV.2. Mesure des courants capacitifs	100
III.IV.2.1. Modèle de comportement du courant capacitif en fonction de la composition et de l'épaisseur des électrodes	100
III.IV.2.2. Détermination expérimentale de la capacité surfacique des nanotubes de carbone	102
III.IV.2.3. Mesures des courants capacitifs en fonction du rapport NP/NT et du volume filtré dans les deux protocoles d'imprégnation	104
Graphes de courant capacitif en fonction du volume filtré obtenus	104
Détermination de la capacité surfacique des nanoparticules	106
III.IV.3. Mesure des paramètres cinétiques et des aires de diffusion vis-à-vis de la réduction de l'oxygène	107
III.IV.3.1. Comparaison des voltampérogrammes en réduction de l'oxygène pour les deux protocoles d'imprégnation	107
III.IV.3.2. Etude de la réduction de l'oxygène en fonction de la vitesse de balayage et exemples de détermination du paramètre cinétique et de l'aire de diffusion	108
III.IV.3.3. Etude de la réduction de l'oxygène en fonction de la concentration d'oxygène : une autre détermination de l'aire de diffusion	110
Appareillage permettant de contrôler la concentration d'oxygène et calibrations	110
Exemples de détermination de l'aire de diffusion à partir de l'étude du courant de pic en fonction de la concentration d'oxygène	111
III.IV.3.4. Bilan sur les paramètres cinétiques	113
III.IV.3.5. Bilan sur les aires de diffusion	115
<b>III.V. Effet d'un changement de la couronne organique des nanoparticules : cas de Pt-2</b>	<b>116</b>
III.V.1. Imprégnation par consommation du gaz avec électrodes Pt-2/NT 1/1	116
III.V.2. Réponses obtenues après imprégnation par consommation du gaz : comparaison avec Pt-1	118
III.V.2.1. Réponse en réduction de l'oxygène aqueux	118
III.V.2.2. Réponse en solution désoxygénée	118
III.V.3. Réponses obtenues après imprégnation par mouillage à l'éthanol	119
<b>III.VI. Discussion et conclusion</b>	<b>119</b>
Evolution des paramètres de réduction de l'oxygène déterminés par voltampérométrie cyclique pour des électrodes NP Pt-1/NT / feutre après imprégnation totale	120
Etude de la phase de consommation du gaz et de la réponse des électrodes imprégnées par cette méthode (imprégnation complète ou non)	121
Caractéristiques de la phase de consommation de gaz et électrode de diffusion des gaz	123
<b>Chapitre IV - Traitements de conditionnement des électrodes et tests en pile</b>	<b>125</b>
<b>IV.I. Traitements des électrodes</b>	<b>125</b>
IV.I.1. Objectifs et intérêts des traitements	125
IV.I.2. Evolution des électrodes à l'air	126
IV.I.2.1. Introduction	126
IV.I.2.2. Evolution des réponses électrochimiques	127
IV.I.2.3. Evolution des signaux XPS	128

IV.I.2.4. Conclusion : dégradation de la couronne organique à l'air et amélioration des performances electrocatalytiques.....	129
<b>IV.I.3. Traitement thermique .....</b>	<b>129</b>
IV.I.3.1. Réponses électrochimiques.....	131
IV.I.3.2. Analyses XPS .....	132
IV.I.3.3. Evolution structurelle des nanoparticules .....	132
<b>IV.I.4. Traitement électrochimique .....</b>	<b>135</b>
IV.I.4.1. Evolution des réponses électrochimiques pendant le traitement .....	135
IV.I.4.2. Analyses XPS .....	136
IV.I.4.3. Evolution structurelle des nanoparticules .....	137
<b>IV.I.5. Traitement oxydatif à l'eau oxygénée.....</b>	<b>138</b>
<b>IV.I.6. Conclusion sur les traitements .....</b>	<b>139</b>
<b>IV.II. Tests en pile.....</b>	<b>140</b>
IV.II.1. Présentation et objectifs.....	140
<b>IV.II.2. AME réalisé à partir d'une électrode commerciale et d'une électrode NP Pt-1/NT / feutre .....</b>	<b>141</b>
IV.II.2.1. Fonctionnement en anode et en cathode de pile.....	141
IV.II.2.2. Voltampérométrie cyclique in situ .....	142
<b>IV.II.3. AME réalisé à partir de deux électrodes NP Pt-1/NT / feutre et effet d'un traitement de conditionnement à l'eau oxygénée .....</b>	<b>143</b>
<b>IV.III. Conclusion .....</b>	<b>144</b>
<b>Conclusion Générale.....</b>	<b>147</b>
<b>Annexe 1. Synthèse des nanoparticules de platine enrobées .....</b>	<b>151</b>
<b>Annexe 2. Les nanotubes de carbone.....</b>	<b>153</b>
<b>Annexe 3. Electrochimie théorique .....</b>	<b>155</b>
<b>Annexe 4. Mesures expérimentales de voltampérométrie cyclique .....</b>	<b>161</b>
<b>Annexe 5. Spectroscopie UV/visible .....</b>	<b>167</b>
<b>Annexe 6. Mesures de spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) .....</b>	<b>169</b>
<b>Annexe 7. Diffraction des rayons X.....</b>	<b>173</b>
<b>Annexe 8. Tests en pile .....</b>	<b>175</b>
<b>Bibliographie.....</b>	<b>178</b>



## Principales abréviations utilisées

$\alpha$  Facteur de symétrie d'une réaction électrochimique

**A1, A2** Intégrales des voltampérogrammes aller et retour d'adsorption-désorption des protons

**$A_{el}$**  Aire électroactive

**$A_{diff}$**  Aire de diffusion

**$a_{NP}$ ,  $a_{NT}$**  Surfaces spécifiques

**AME** Assemblage Membrane Electrodes

**ATG** Analyse Thermo Gravimétrique

**BET** Brunauer Emmet Teller (méthode de)

**$C$**  Concentration de nanotubes en dispersion

**$C_o^*$**  Concentration d'oxygène en solution

**CVD** Chemical Vapour Deposition

**DMA** Diméthylacétamide

**DMFC** Direct Methanol Fuel Cell

**DMSO** Diméthylsulfoxyde

**$D_o$**  Coefficient de diffusion de l'oxygène

**DRX** Diffraction des Rayons X

**$E$**  Potentiel

**$E^{0'}$**  Potentiel standard apparent

**ECSS** Electrode au Calomel Saturé au Sodium

**ENH** Electrode Normale à Hydrogène

**$E_p$**  Potentiel de pic en voltampérométrie cyclique

**$F$**  Constante de Faraday (96500 C.mol<sup>-1</sup>)

**GDL** Gas-Diffusion Layer

**$i$**  Intensité du courant

**$i_c$**  Courant capacitif

**$i_p$**  Courant de pic en voltampérométrie cyclique

**$k_0$**  Constante intrinsèque de transfert de charge

**$k_m$**  Capacité massique des composites

**$k_{NP}$ ,  $k_{NT}$**  Capacités surfaciques

**MEB** Microscope Electronique à Balayage

**MET** Microscope Electronique à Transmission

**MWNT** Multi-Wall Nanotube

**$n$**  Nombre d'électrons échangés dans une réaction électrochimique

**$n_a$**  Nombre d'électrons échangés dans l'étape cinétiquement limitante d'un processus électrochimique

**NP** Nanoparticule de platine enrobée

**NT** Nanotube de carbone

**$p$**  Pente de la droite du potentiel de pic en fonction du logarithme de la vitesse de balayage en voltampérométrie cyclique

**PAC** Pile A Combustible

**PEMFC** Proton Exchange Membrane Fuel Cell

**Pt-0** Nanoparticules de platine greffées par la mercaptoaniline

**Pt-1** Nanoparticules de platine surgreffées avec le dérivé du thiophène

**Pt-2** Nanoparticules de platine surgreffées avec le dérivé du bicyclo-octane

**PTFE** Polytétrafluoroéthylène

**$q$**  Paramètre cinétique

**$Q$**  Charge électrique

**SWNT** Single-Wall Nanotube

**$v$**  Vitesse de balayage en voltampérométrie cyclique

**$V_f$**  Volume de dispersion de composite filtré

**XPS** X-Ray Photoelectron Spectroscopy



# Introduction générale

Les problématiques énergétiques actuelles nous mènent à considérer et à exploiter toutes les sources et tous les vecteurs d'énergie possibles. La confiance en une civilisation reposant uniquement sur le pétrole montre ses limites, tant du point de vue économique (prix et disponibilité de la matière première) qu'écologique (rejets de gaz à effet de serre) ou géopolitique (conflits pour la possession des réserves stratégiques, émergence de nouveaux acteurs : Inde, Chine).

Depuis quelques décennies des brèches sont ouvertes vers l'exploitation de sources d'énergie jusqu'ici négligées : le solaire, l'éolien. Par ailleurs la recherche sur des vecteurs d'énergie non polluants est également à l'ordre du jour, notamment en vue d'applications aux transports individuels (automobile) et aux objets portables (ordinateurs, baladeurs, téléphones...), mais aussi à l'alimentation électrique des habitations.

Grâce à son fort potentiel énergétique par unité de masse et à l'absence de rejet de dioxyde de carbone lors de sa combustion, l'hydrogène s'est ainsi présenté comme une alternative extrêmement intéressante aux autres dérivés du pétrole<sup>1</sup>. Notons bien que pour l'instant, l'hydrogène est presque exclusivement produit en tant que dérivé des énergies fossiles (à 96 %), la production par électrolyse ne représentant que 4 % du total<sup>2</sup>. Toute la problématique sera, pour bâtir une « économie de l'hydrogène », de changer la façon de le produire et de définir les réseaux de distribution. Des pistes sont évidemment envisageables mais les coûts sont encore trop élevés : si l'électrolyse haute température est envisageable à plus ou moins long terme, la production par photolyse de l'eau dans des cellules photoélectrochimiques<sup>3</sup> ou par cycles thermochimiques<sup>4</sup> n'en est qu'au stade de la recherche fondamentale.

Les piles à combustible (PAC) sont des systèmes particulièrement intéressants de production d'énergie électrique « propre » à partir de l'énergie chimique dégagée par la combustion de l'hydrogène. Ainsi que le laisse supposer le mot « combustible » présent dans l'acronyme PAC, l'hydrogène n'est pas le seul réactif à pouvoir être utilisé. Une autre technologie utilise par exemple le méthanol comme combustible (DMFC : Direct Methanol Fuel Cell). L'équation-bilan de fonctionnement de la pile change dans ce cas... et produit du dioxyde de carbone (Figure 1) !

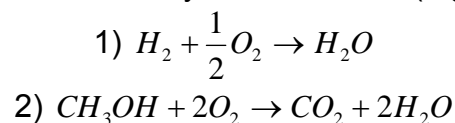


Figure 1 – Equations-bilans de combustion de l'hydrogène (1) et du méthanol (2).

Nous n'entrerons pas ici dans les détails ayant conduit à développer cette technologie. L'utilisation directe de l'hydrogène comme combustible dans des moteurs thermiques est aussi possible<sup>5</sup>. Mais les rendements de ces moteurs sont plus faibles que ceux utilisant la conversion électrochimique, et ce jusqu'à des températures élevées (Figure 2). Les efforts de recherche sont clairement portés sur les générateurs électrochimiques tels que les piles à combustible.



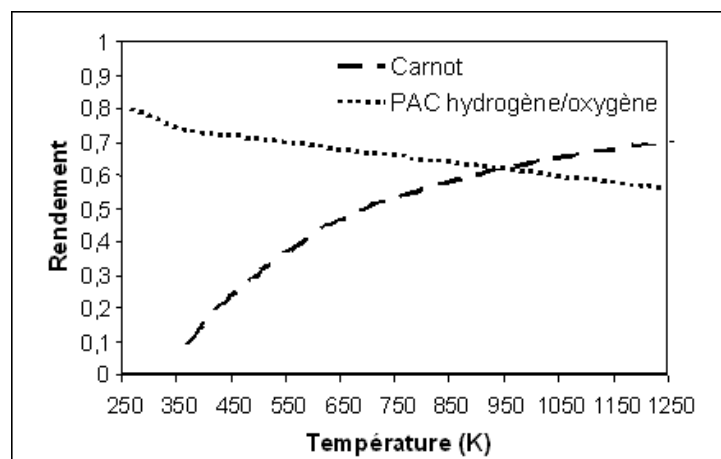


Figure 2 – Comparaison des rendements des moteurs thermique (cycle de Carnot) et électrochimique<sup>6</sup>.

La simplicité de la réaction chimique (1) ci-dessus se produisant dans les piles à hydrogène masque pourtant la complexité des autres phénomènes intervenant dans la fabrication et le fonctionnement des piles elles-mêmes. Tout d'abord, le point important et limitant le développement des PAC est que cette réaction chimique n'est pas aisée ; si elle est favorisée thermodynamiquement, elle ne l'est pas cinétiquement : le mécanisme de décomposition électrochimique de l'oxygène est complexe et lent. Ceci a deux implications : il faudra travailler soit à haute température, soit à plus basse température mais avec un catalyseur. Dans ce dernier cas, le choix du catalyseur est parfois restreint ; il se limite même exclusivement au platine dans le cas des PAC de type PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell) dont il sera question ici. Compte tenu des coûts impliqués par la présence d'un catalyseur comme le platine (2163 \$ l'once au 20 mai 2008 soit un peu plus de 50 € le gramme<sup>7</sup>), il faut réfléchir à son utilisation optimale (maximiser la puissance de la pile par unité de masse de catalyseur). Des études fondamentales sur le fonctionnement des PAC ont en effet montré que le catalyseur n'était pas utilisé de manière optimale dans la pile en fonctionnement. Les phénomènes de catalyse se produisant à la surface du platine, l'enjeu est d'augmenter la surface développée et de réduire le volume de catalyseur. Des nanoparticules de platine sont désormais utilisées dans ce but. Elles sont dispersées dans des matériaux supports poreux de taille nanométrique, souvent à base de carbone (noir de carbone), de façon à favoriser les échanges nécessaires au fonctionnement de la pile. Les PAC sont donc devenues un domaine d'application particulier des **nanotechnologies**. Malgré cela, des progrès restent à faire. D'autres problèmes entravent le développement des PAC, comme celui du stockage et de la distribution de l'hydrogène. Ce travail sera quant à lui focalisé sur le **choix des matériaux et l'optimisation de la structure des électrodes dans le but de réduire la quantité de platine utilisée**.

Parallèlement à ce contexte applicatif des nanoparticules de platine se posent des questions fondamentales en électrochimie sur l'activité électrocatalytique des composites à base de nanoparticules de platine sur matériau support carboné. La littérature sur le sujet a explosé ces dernières années avec le développement de matériaux supports particuliers aux propriétés différentes du noir de carbone classique : les **nanotubes de carbone** en sont un exemple, et les PAC pourraient bien être un nouveau domaine d'application de ces objets. D'autre part, les méthodes de synthèse des **nanoparticules de platine** ont évolué et permettent de bien contrôler leur taille et/ou leur morphologie, de **modifier leur surface** en y

greffant des molécules, ce qui conduit à des modulations de leur réponse électrochimique.

Ainsi, nous aborderons dans ce mémoire les différents aspects de la **conception d'électrodes** de pile à hydrogène PEMFC, de la base (les matériaux) à l'application (les caractérisations électrochimiques et la mise en œuvre en pile) :

- Dans une première partie nous présenterons les **matériaux utilisés** d'un point de vue **bibliographique** : nanoparticules de platine enrobées, nanotubes de carbone ; nous conclurons sur la possibilité d'une approche originale pour l'association de ces nanomatériaux en milieu liquide dans le but de constituer des nanocomposites d'intérêt potentiel pour les PAC,
- Puis nous présenterons en détails cette **approche originale de mise au point de nanocomposites platine/carbone**, avec en point final une analyse qualitative des paramètres entrant en jeu dans cette fabrication,
- Nous présenterons les enjeux et les **résultats des caractérisations électrochimiques** qui ont été utilisées et nous discuterons les comportements observés,
- Nous verrons les différents moyens envisagés pour éliminer la couronne organique des nanoparticules dans le but d'**améliorer la réponse électrochimique** des composites et enfin comment l'intérêt de notre approche a été validée par des **tests en pile** effectués avec nos systèmes. Ce dernier point a été réalisé dans le cadre du projet INNOVAME issu du Plan d'Action Nationale Hydrogène de l'Agence Nationale de la Recherche (ANR PAN-H) qui a financé cette thèse.



# Chapitre I - Piles à combustible (PAC) et nanomatériaux

Les enjeux de la recherche sur les matériaux d'électrodes de PAC se ramènent souvent, économiquement parlant, à la diminution des coûts de la pile. D'un point de vue technique, cela se traduit de différentes manières, selon la technologie employée dans la pile. Afin de comprendre comment aborder ces problématiques, il convient de présenter en détail les piles à combustible, leur principe de fonctionnement, et le cas particulier qui nous intéresse des piles PEMFC. Après avoir présenté les deux matériaux manipulés durant cette thèse que sont les **nanotubes de carbone** et les **nanoparticules de platine**, nous établirons un **état de l'art** sur les procédés de fabrication de catalyseurs de PEMFC à base de ces deux nano-objets. Cela nous amènera à la mise en évidence de l'originalité de notre approche qui sera présentée au Chapitre II.

## I.I. Présentation des PAC et utilisation du platine dans les PEMFC

### I.I.1. Présentation des PAC et des PEMFC

Toutes les PAC comportent des éléments similaires à ceux qui se trouvent dans les autres piles (Figure 3) : deux électrodes (anode et cathode) séparées par un électrolyte.

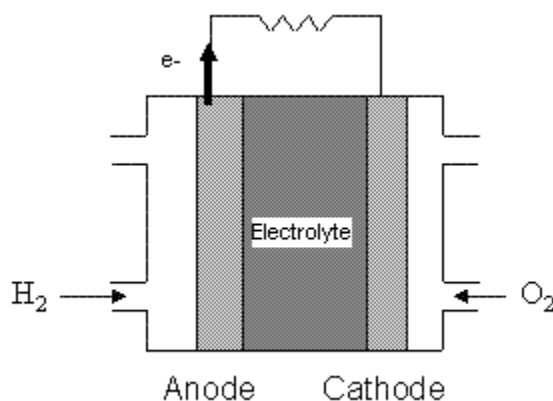


Figure 3 – Schéma général d'une pile à combustible.

A l'anode et à la cathode se produisent les réactions correspondant aux demi-équations chimiques concernant le réducteur (le combustible) et l'oxydant. Suivant le milieu (acide ou basique, contre-ions présents) ces demi-équations changent. Ces deux réactions font intervenir des ions qui doivent être transportés par l'intermédiaire de l'électrolyte pour fermer le circuit électrique.

Depuis sa première mise en œuvre expérimentale par Schönbeim et Grove vers 1838-1839<sup>8</sup>, la pile à hydrogène a plus tardivement évolué dans différentes directions qui ont donné naissance à autant de technologies :

- AFC (Alkaline Fuel Cell) : la première PAC à connaître la gloire (Nasa : missions spatiales Gemini et Apollo),
- PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell) dont il sera question ici,
- PAFC (Phosphoric Acid Fuel Cell),
- MCFC (Molten Carbonate Fuel Cell),
- SOFC (Solid Oxide Fuel Cell),

Les réactions électrochimiques à l'anode et à la cathode peuvent être accélérées par introduction de catalyseur, parfois un métal noble. Nous résumons ci-dessous (Tableau 1) les différentes conditions utilisées et les demi-équations aux électrodes. Les recherches s'orientent plutôt vers les piles fonctionnant avec un électrolyte solide (SOFC et PEMFC), les autres types de pile ayant connu un développement plus ancien. Les PEMFC présentent l'avantage de fonctionner à basse température.

	AFC	PEMFC	PAFC	MCFC	SOFC
Température de fonctionnement (°C)	60-220	60-100	180-220	600-660	600-1000
Electrolyte	KOH (liquide)	Membrane polymère (solide)	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (liquide)	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> et K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (liquide)	ZrO <sub>2</sub> / Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (céramiques)
Catalyseur	Pt	Pt	Pt	Ni	Céramiques
Demi-équations	$H_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$ $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	$H_2 + 2CO_3^{2-} \rightarrow CO_2 + H_2O + 2e^-$ $O_2 + 2CO_2 + 4e^- \rightarrow 2CO_3^{2-}$	$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 4e^-$ $O_2 + 4e^- \rightarrow 2O^{2-}$

Tableau 1 – Description des principaux types de PAC.

Dans les piles acides de type PEMFC le catalyseur presque exclusif est le platine. Ce catalyseur est introduit dans une première couche spécifique de l'électrode qui est appelée « couche active ». L'électrolyte est solide et permet le passage des ions H<sup>+</sup>. Il s'agit d'une membrane d'un polymère perfluoré et sulfoné, dont une variante est utilisée de manière très répandue : le Nafion® (Figure 4).

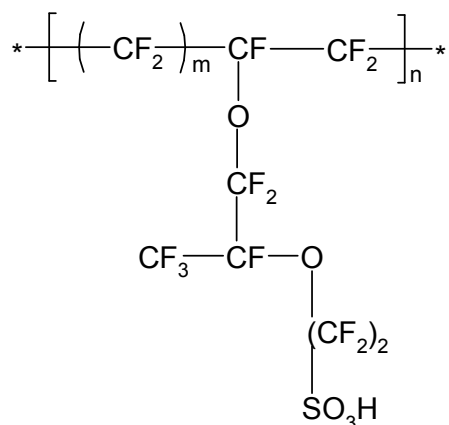


Figure 4 - Formule semi-développée du Nafion®.

Les réactions électrochimiques se déroulent aux endroits où sont présents à la fois le gaz réactif, l'électrolyte et le catalyseur. Le concept de « **point triple** » a donc été avancé et différents modèles ont été proposés. Le débat s'organise autour de deux principales possibilités<sup>9 10</sup> :

- **L'électrolyte ne mouille pas totalement le catalyseur** (modèle à pore simple) : il existe un ménisque à l'intérieur des pores, à une certaine profondeur. La réaction sera la plus efficace à cet endroit où coexistent l'électrolyte, le catalyseur, et le réactif gazeux : c'est la zone de point triple (Figure 5).

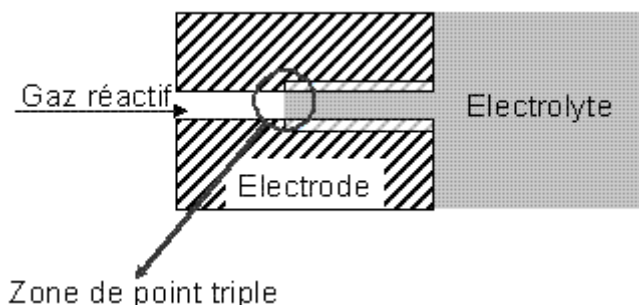


Figure 5 - Modèle à pore simple et zone de point triple.

- **L'électrolyte mouille le catalyseur** (modèle du film mince) : dans ce cas, il peut exister un film mince d'électrolyte autour des grains de catalyseur dans toute la profondeur du pore (Figure 6). Il n'y a pas à proprement parler de point triple. Si le film d'électrolyte est trop épais, la diffusion du gaz vers les sites catalytiques sera trop lente et le courant sera limité<sup>11</sup> : l'électrode est alors pratiquement totalement imprégnée ou « noyée » (« flooded electrode »).

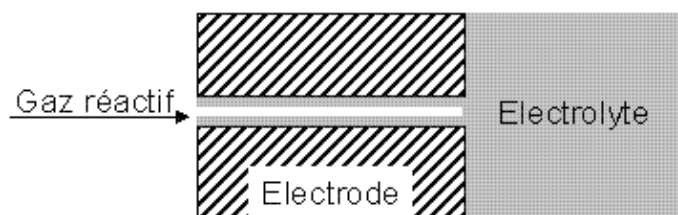


Figure 6 - Modèle du film mince.

Pour maximiser les échanges et augmenter le nombre potentiel de points triples ou l'extension du film mince, les couches actives doivent donc contenir du catalyseur convenablement dispersé sur un matériau support de **grande surface spécifique**. Pour récupérer le courant produit par les réactions en limitant les pertes résistives, ce matériau doit aussi être bon **conducteur électronique**. C'est le noir de carbone qui est depuis longtemps utilisé. Les couches actives sont constituées de **composites carbone/platine**. En effet, le carbone (sous les formes graphite, noir de carbone, fibres de carbone, nanotubes) a une bonne inertie chimique, une excellente conductivité électronique, ainsi qu'un faible coût et une faible densité comparée aux métaux.

Les PAC fonctionnent par apport continu de gaz à l'anode et à la cathode. Il faut donc que les électrodes utilisées soient **poreuses** pour permettre l'arrivée des gaz jusqu'au catalyseur dans la couche active et créer effectivement des points triples. Il arrive ainsi qu'une seconde couche, dite couche de diffusion des gaz (Gas Diffusion Layer ou GDL) soit insérée avant la couche active, elle-même poreuse. C'est le noir de carbone qui se trouve là aussi classiquement utilisé.

Le contrôle des zones de point triple est primordial au fonctionnement de la pile. Si l'électrolyte pénètre dans la profondeur de la couche active tout en laissant des

pores ouverts pour l'arrivée des gaz, le nombre et l'efficacité des points triples seront augmentés. L'incorporation de Nafion® directement dans la couche active a ainsi grandement contribué aux progrès des PAC<sup>12</sup>. Pour optimiser le fonctionnement des PEMFC, les gaz sont souvent introduits avec de la vapeur d'eau. De plus, de l'eau liquide est produite au niveau du catalyseur à la cathode ce qui peut freiner dans certaines conditions l'arrivée des gaz réactifs (noyage de l'électrode). Pour permettre l'évacuation de l'eau produite et pour éviter l'accumulation de l'eau apportée, l'ajout d'agents hydrophobes comme le PTFE (polytétrafluoroéthylène) a été systématisé. Le PTFE peut être introduit dans les couches de diffusion et/ou dans les couches actives. Enfin, la couche de diffusion puis la couche active sont déposées par étapes sur une troisième partie qui est en fait un support plus épais en matériau carboné conducteur à porosités larges (papier, tissu, feutre de carbone). Nous détaillons plus précisément sur la Figure 7 la structure du cœur d'une pile à combustible PEMFC.

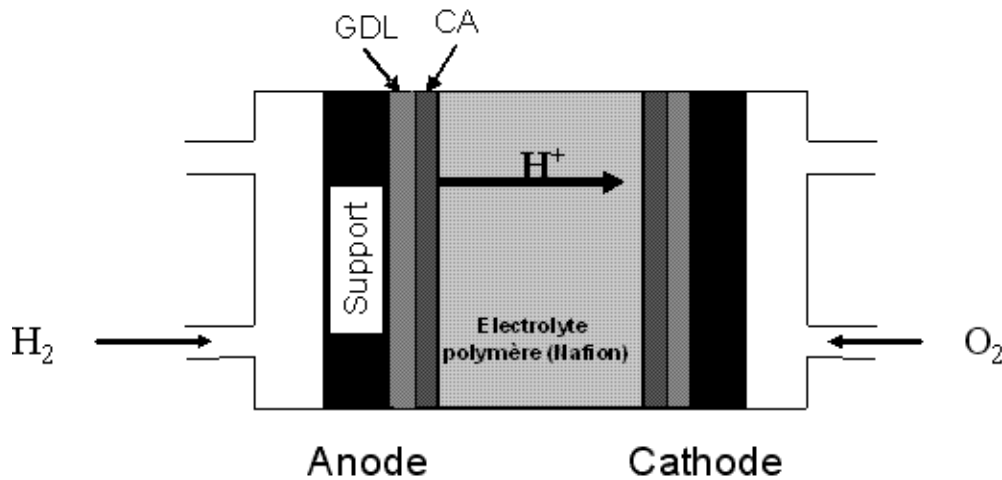
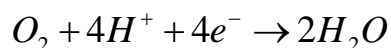


Figure 7 – Schéma complet d'une PAC PEMFC (GDL = Gas Diffusion Layer, CA = Couche Active).

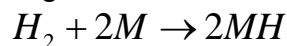
### I.1.2. Le platine dans les PEMFC

Dans les piles à combustible PEMFC actuelles, le platine introduit dans les électrodes n'est pas totalement utilisé<sup>13</sup>. Ainsi, les quantités de catalyseur mises en jeu sont plus importantes que nécessaire. Pour comprendre les phénomènes fondamentaux liés à l'utilisation du platine, revenons au fonctionnement détaillé d'une pile à combustible. Rappelons qu'en milieu acide (conditions PEMFC), les demi-équations rédox de fonctionnement de la pile sont :



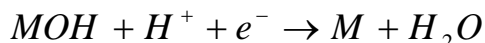
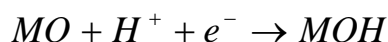
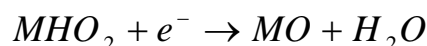
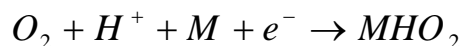
Les mécanismes de ces deux réactions au voisinage de surfaces métalliques (M) sur lesquelles les gaz peuvent s'adsorber ont été établis. Ils sont encore très discutés dans le cas de l'oxygène<sup>14 15 16</sup>. Sur une surface de platine nu (M = Pt), nous les résumons ci-dessous.

Pour l'oxydation de l'hydrogène le mécanisme est celui dit de Tafel-Volmer :



La première étape est l'étape lente.

Pour la réduction de l'oxygène il a été proposé :



La nature des espèces intermédiaires ainsi que de la ou des étape(s) lente(s) n'est pas encore claire<sup>12</sup>.

La **cinétique de réduction de l'oxygène** est le principal **facteur limitant la tension** de la pile à une valeur  $E$  inférieure à  $E^0(O_2/H_2O) - E^0(H^+/H_2) = 1,23$  V (valeur théorique de la tension d'une PEMFC à 25°C), probablement de par la complexité du transfert de 4 électrons (et, de fait, l'existence d'un chemin réactionnel « parasite » conduisant à la formation d'eau oxygénée). Le rôle du catalyseur est de minimiser la surtension d'activation liée à la réduction de l'oxygène (et d'éviter une surtension anodique pour l'hydrogène). Plus précisément, le catalyseur a pour effet de diminuer la barrière de potentiel chimique d'adsorption des espèces. Comme nous l'avons évoqué, le platine est le catalyseur presque exclusivement utilisé dans les PEMFC. Cela peut se comprendre en comparant les ordres de grandeur des densités de courant d'échange (Annexe 3. ) des métaux voisins du Pt vis-à-vis de la réduction de l'oxygène<sup>6</sup> : le platine est 100 fois plus efficace que l'or (Tableau 2).

Métal	Densité de courant d'échange (A/cm <sup>2</sup> )
Pt	10 <sup>-9</sup>
Pd	10 <sup>-10</sup>
Ir	10 <sup>-11</sup>
Au	10 <sup>-11</sup>

Tableau 2 - Courants d'échange pour la réduction de l'oxygène (300 K, 1 atm) sur différentes surfaces métalliques.

Les raisons des meilleures performances intrinsèques du platine en tant que catalyseur de la réduction de l'oxygène par rapport aux autres métaux, même parmi la famille des platinoïdes (Ir, Pt, Pd, Os, Ru, Rh) sont obscures... par exemple, une réactivité exaltée des orbitales  $d$  externes par effets relativistes indirects concernant les électrons de cœur a été évoquée<sup>17</sup>. Toujours est-il que le **remplacement du platine** fait l'objet de recherches actives étant donné son **coût**, élevé à l'origine de par sa rareté, et en augmentation depuis son passage du seul commerce du luxe aux applications de hautes technologies comme les PAC. Des alliages de platine et d'autres métaux peuvent ainsi être trouvés<sup>18 19 20</sup>. En plus de réduire le recours au platine, cela diminue aussi la sensibilité du catalyseur à l'empoisonnement (au monoxyde de carbone notamment, pour les DMFC où ce composé est un produit secondaire). D'autres recherches s'orientent vers un remplacement total du platine soit par un autre métal aux propriétés proches (par exemple le palladium<sup>21</sup>, dont le prix est relativement bas), soit par un autre type de catalyseur non métallique<sup>22</sup>. Plus simplement, il est envisageable d'**utiliser le platine en quantités minimales**. Il



semble ainsi raisonnable de viser une division par 10 de la masse de platine par unité de surface dans les électrodes et passer de quelques centaines à quelques dizaines de microgrammes de platine par centimètre carré. Cela va de pair avec la recherche de l'optimisation de sa surface électrochimiquement active (SEA, aussi appelée aire électroactive  $A_{el}$ ) dans la pile. Concernant le platine nu, les recherches ont permis de déterminer la **taille optimale pour des nanoparticules**, donnant un maximum de surface active massique : le consensus semble admis pour des particules de **2 à 3 nm de diamètre**<sup>23</sup>. Il faut préciser que tout ceci dépend des plans cristallins présentés à la surface de ces nanoparticules et du milieu électrolytique (anions présents). L'activité intrinsèque d'une surface donnée dépend en effet de l'arrangement des atomes de cette surface : les interactions électroniques entre la surface et les espèces adsorbées ne seront pas les mêmes avec des arrangements différents. De plus, les anions présents en solution peuvent inhiber les réactions en s'adsorbant spécifiquement sur certains sites<sup>16</sup>. En général, les plans présentés en surface par des nanoparticules de platine sont les plans (111), (110) et (100). Ils correspondent à la forme la plus stable des nanoparticules, à savoir l'octaèdre tronqué ou le cuboctaèdre (Figure 8). En milieu acide cela donne :

- Dans  $H_2SO_4$  :  $Pt(111) < Pt(100) < Pt(110)$
- Dans  $HClO_4$  :  $Pt(100) < Pt(111) < Pt(110)$

Notons par ailleurs que dans le deuxième cas l'activité est meilleure que dans le premier : il y aurait adsorption d'ions  $HSO_4^-$  inhibitrice de l'adsorption initiale de l'oxygène. En milieu basique, le mécanisme de la réduction de l'oxygène est modifié et l'ordre d'activité devient :  $Pt(100) < Pt(110) < Pt(111)$ .

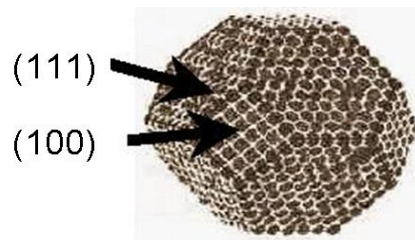


Figure 8 - Schéma d'une nanoparticule en forme d'octaèdre tronqué et indices de Miller des plans de surface.

## I.II. Nanoparticules de platine enrobées

### I.II.1. Présentation

Présentons maintenant le type de nanoparticules de platine synthétisées au laboratoire, et dans quelle mesure elles sont intéressantes pour une utilisation en PAC. Nous travaillons sur des nanoparticules de platine fonctionnalisées par une amine, la 4-mercaptoaniline (Figure 9) qui se lie de manière iono-covalente au platine par son atome de soufre (groupe thiol SH). Nous obtenons le système « **Pt-0** ». Les fonctions amines libres peuvent ensuite subir des réactions dites de **surgreffage** pour donner des nanoparticules de platine aux propriétés modifiées<sup>24</sup>. Pour les lecteurs désireux des détails, les principes de la synthèse et des surgreffages sont présentés en Annexe 1. Les nanoparticules obtenues sont **monocristallines** et de formes variées comme cela a été constaté au microscope électronique à transmission haute résolution (MET HR, Figure 10). Les travaux antérieurs ont

permis d'établir la présence majoritaire de plans (111) en surface des nanoparticules<sup>25</sup>. La taille caractéristique des objets est bien homogène, autour de **2 nm**.

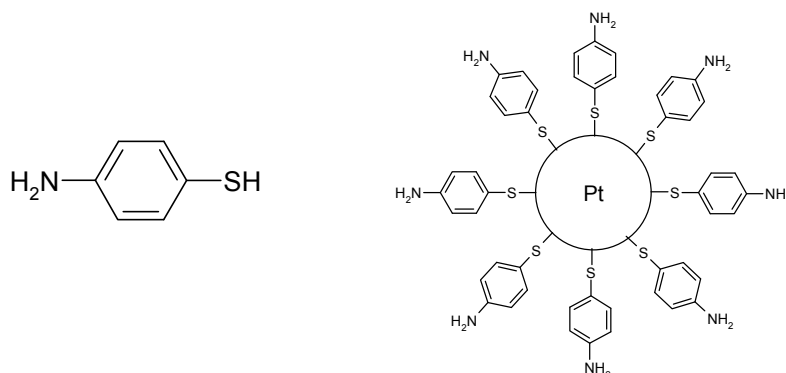


Figure 9 - Formule de la 4-mercaptaniline et schéma d'une nanoparticule Pt-0.

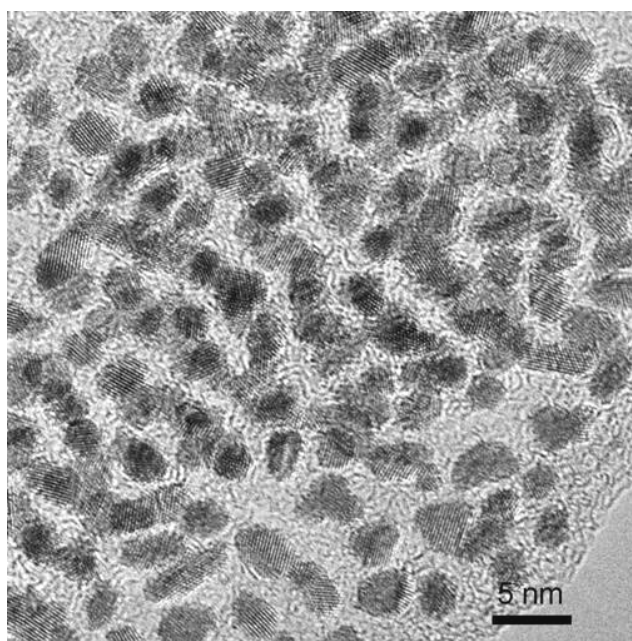


Figure 10 - Cliché MET HR de nanoparticules Pt-0.

Certaines des nanoparticules surgreffées ont fait l'objet d'**études électrochimiques** lors de travaux antérieurs et ont montré des comportements très différents sous forme de films de Langmuir-Blodgett<sup>26 27</sup>. Deux d'entre elles ont été retenues ici. Elles sont obtenues par surgreffage des molécules suivantes sur Pt-0 :

- **Chlorure de thiophène-carbonyle** (molécule courte, aromatique) – nanoparticules **Pt-1** (Figure 11)
- **Dérivé du bicyclo-octane** (molécule comportant une longue chaîne carbonée aliphatique en bout) – nanoparticules **Pt-2** (Figure 12)

Les nanoparticules enrobées peuvent être **mises en solution** et être ainsi manipulées comme des molécules. Pt-0 et Pt-1 sont par exemple solubles dans le **DMSO**, Pt-2 dans le **dichlorométhane**. Les solutions obtenues sont dans tous les cas fortement **teintées brun-jaune**.

Lorsque la réaction de surgreffage est effectuée, toutes les fonctions amine ne réagissent pas, probablement pour des raisons d'encombrement stérique. Nous pouvons déterminer la proportion de fonctions amine ayant réagi : c'est le taux de

surgreffage. Les analyses thermogravimétriques (ATG) permettent de déterminer des taux de surgreffage variables suivant la molécule utilisée pour effectuer le surgreffage. Pour les particules surgreffées Pt-1 et Pt-2 nous obtenons des taux voisins de 40%. Il reste donc une part importante de molécules de mercaptoaniline n'ayant pas réagi<sup>28</sup>. Nous récapitulons dans le Tableau 3 les pourcentages moyens de matière organique donnés par les ATG, ainsi que les taux de surgreffages et les masses molaires qui en sont déduits pour les nanoparticules obtenues.

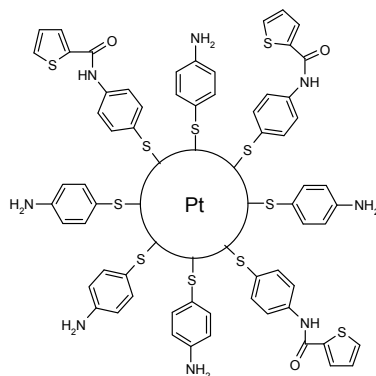


Figure 11 - Schéma de nanoparticule Pt-1.

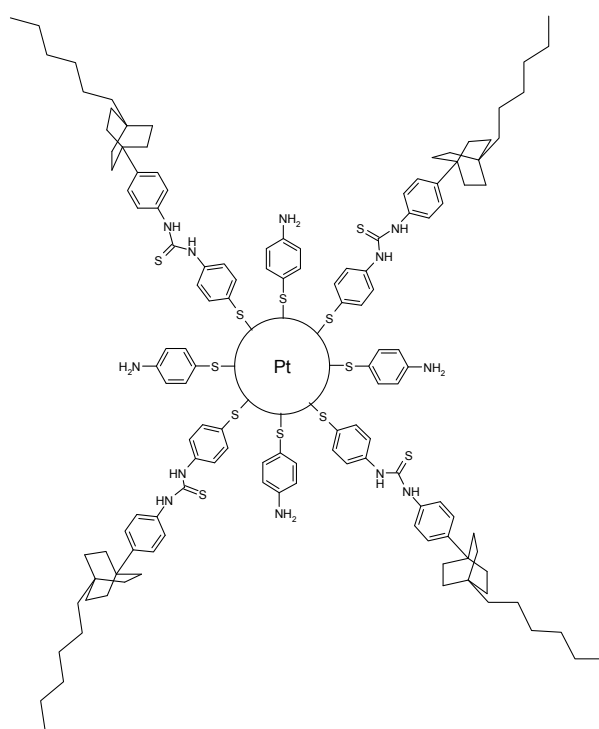


Figure 12 - Schéma de nanoparticule Pt-2.

	<b>Pt-0</b>	<b>Pt-1</b>	<b>Pt-2</b>
Pourcentage de matière organique (%)	14,5	18,8	26,0
Taux de surgreffage moyen (%)	/	43	42
Masse molaire calculée (kg/mol)	60,8	64,1	70,9

Tableau 3 – Caractéristiques des nanoparticules fonctionnalisées et surgreffées.

## I.II.2. Réduction de l'oxygène sur films de Langmuir-Blodgett de nanoparticules de platine enrobées

### Présentation des résultats précédents

Des résultats marquants ont été obtenus avec les nanoparticules **Pt-1** et **Pt-2** : après qu'elles ont été mises en forme en tant qu'électrodes par la technique de Langmuir-Blodgett, elles ont montré **deux comportements électrochimiques différents**.

Les électrodes à base de films de Langmuir-Blodgett sur dépôt d'or sont élaborées après formation initiale d'un film de Langmuir (monocouche de nanoparticules à l'interface air-eau). Celui-ci est ensuite transféré verticalement de manière séquentielle sur un support de verre muni d'un dépôt d'or. Afin de permettre ce transfert vertical, un acide gras (l'acide béhénique par exemple) doit être ajouté aux nanoparticules dans l'étape de formation du film de Langmuir (Figure 13). Le contrôle de la proportion nanoparticules/acide permet de déterminer le rapport de surface occupée par les deux objets. La densité de platine dans le film de Langmuir est ainsi contrôlée dans une large gamme. Le dépôt vertical séquentiel de monocouches sur le substrat permet enfin de réaliser des électrodes dont la densité de platine est modulée. Cette densité est alors déterminée par mesure de la surface de film consommée à chaque aller-retour du substrat, la tension de surface étant maintenue constante par avancée de la barrière mobile. Les électrodes obtenues (Figure 14) peuvent ensuite être introduites dans un électrolyte et leur activité électrochimique est évaluée. Dans les travaux précédents<sup>25</sup>, cela a été fait par **voltampérométrie cyclique** vis-à-vis de l'oxydoréduction du système **ferricyanure-ferrocyanure** (réversible), et de la **réduction de l'oxygène** (irréversible). Nous rappelons ci-après les résultats obtenus dans le deuxième cas. Pour plus de détails sur la voltampérométrie cyclique et les caractérisations électrochimiques, le lecteur se reportera au Chapitre III - et à l'Annexe 4.

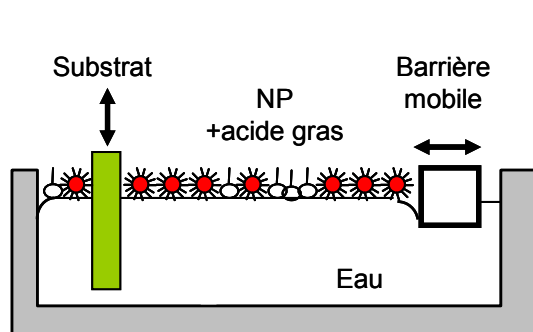


Figure 13 – Principe de la fabrication de films de Langmuir-Blodgett mixtes nanoparticules (en rouge) / acide gras (en blanc).

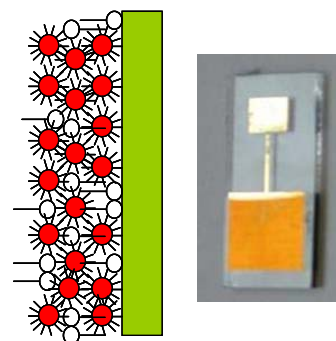


Figure 14 - Schéma (gauche) et cliché (droite) des électrodes obtenues par la technique de Langmuir-Blodgett.

### Activité électrochimique des nanoparticules en réduction de l'oxygène

L'activité électrochimique pour la réduction de l'oxygène est **immédiate** et **importante** malgré la présence de la couronne organique dans le cas de **Pt-1**<sup>27</sup>. Dans le cas de Pt-2 en revanche, la couronne organique semble avoir une influence néfaste (Figure 15) puisque le courant de réduction mesuré est négligeable devant celui obtenu pour Pt-1. Nous pouvons nous attendre à ce que la couronne organique inhibe de façon trop importante la réduction de l'oxygène par occupation de sites

catalytiques, mais ce n'est le cas que pour Pt-2 *a priori*. Les nanoparticules Pt-1 ont donc un intérêt potentiel d'application aux piles à combustible. La discussion sur la différence de comportement avec **Pt-2** s'est orientée vers la plus forte **hydrophobie** des électrodes à base de Pt-2 qui empêcherait l'accès de l'électrolyte aqueux à la surface des nanoparticules<sup>29</sup>.

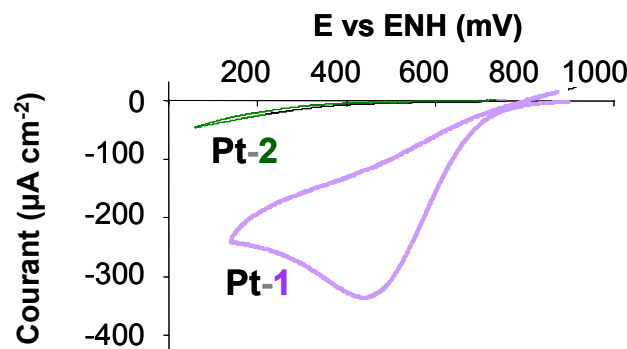


Figure 15 - Comparaison des réponses électrochimiques en réduction de l'oxygène pour des films de Langmuir-Blodgett de Pt-1 et Pt-2 (électrolyte  $\text{HClO}_4$  1 mol/L saturé d'oxygène, 20 mV/s).

### Comportement d'électrode plane

Une deuxième remarque concerne le fait que les électrodes à base de Pt-1 répondent comme des **systèmes plans**. Les variations du courant et du potentiel de pic en fonction de la vitesse de balayage sont ainsi représentées ci-dessous. Le courant de pic est proportionnel à la racine carrée de la vitesse de balayage, et le potentiel de pic suit une loi linéaire en fonction du logarithme de la vitesse de balayage (Figure 16), conformément aux variations théoriques attendues pour des électrodes planes (Annexe 3. ).

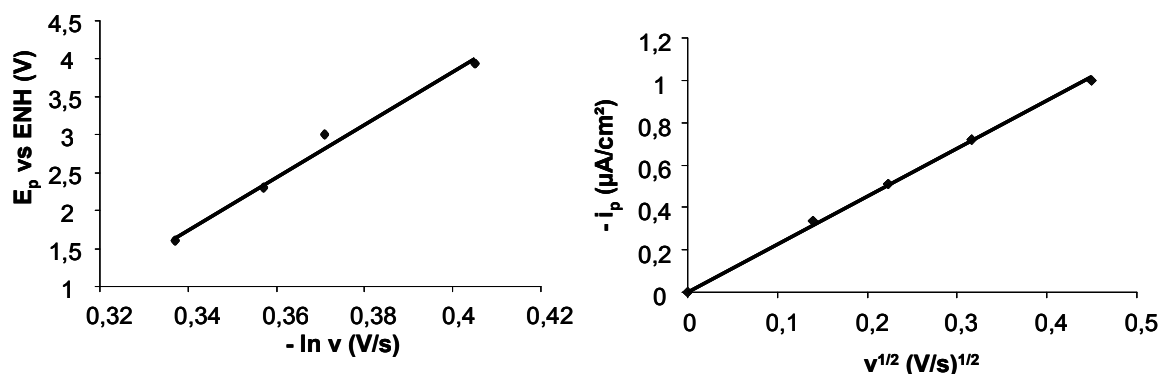


Figure 16 – Réduction de l'oxygène : potentiel de pic (gauche) et courant de pic (droite) en fonction de la vitesse de balayage pour un film de Langmuir-Blodgett mixte de Pt-1 / acide béhénique (5 monocouches – rapport 50/50 acide/nanoparticules).

### Etude en fonction de la densité de platine

Il a ensuite été intéressant de voir l'évolution de la réponse électrochimique en fonction de la densité surfacique de platine des électrodes<sup>30</sup>. Comme nous l'avons évoqué plus haut, il y a deux moyens de faire varier la densité surfacique de platine dans les films de Langmuir-Blodgett : d'abord en faisant varier le rapport de surface acide béhénique / nanoparticules dans le film de Langmuir, puis en faisant varier le nombre de monocouches déposées lors du transfert. Nous constatons que **le courant et le potentiel de pic ne varient que très peu au-delà de 5 à 10 monocouches** déposées quel que soit le rapport acide gras / nanoparticules (Figure

17, pour un rapport acide / nanoparticules 50/50). D'autre part les courants et potentiels de pic atteints par ces électrodes sont inférieurs à ceux obtenus dans le cas d'une électrode de platine polycristallin plane polie et nettoyée suivant un protocole précis.

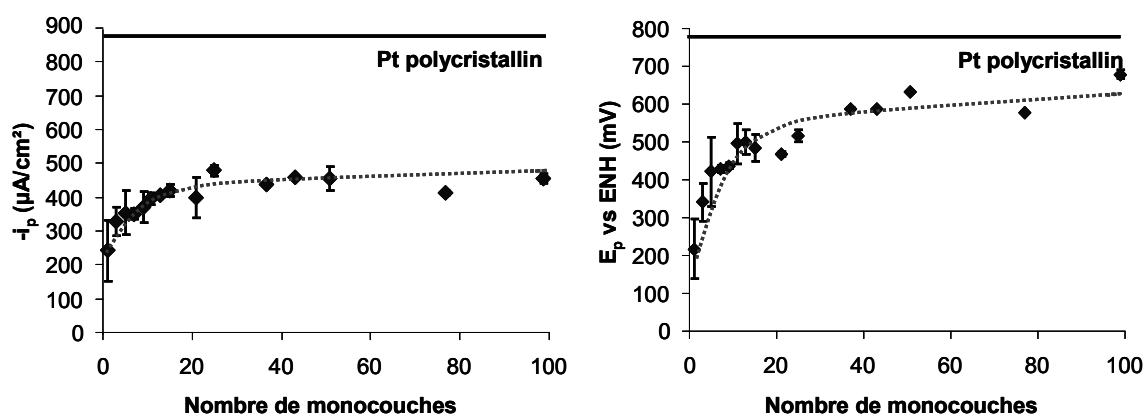


Figure 17 - Réduction de l'oxygène : courant et potentiel de pic en fonction du nombre de monocouches pour films de Langmuir-Blodgett mixtes nanoparticules Pt-1 / acide béhénique (50/50).

### Influence de l'acide gras

L'influence de l'acide béhénique présent dans les électrodes a été évaluée ensuite grâce à une procédure de lavage des électrodes à l'éther, qui permet d'éliminer quasiment tout l'acide de la structure en évitant la perte de nanoparticules. Les courants et potentiels de pic observés augmentent. L'indépendance du courant de pic en fonction du nombre de monocouches est encore plus flagrante, puisque **à part pour une monocouche déposée, le courant est quasiment le même** (Figure 18).

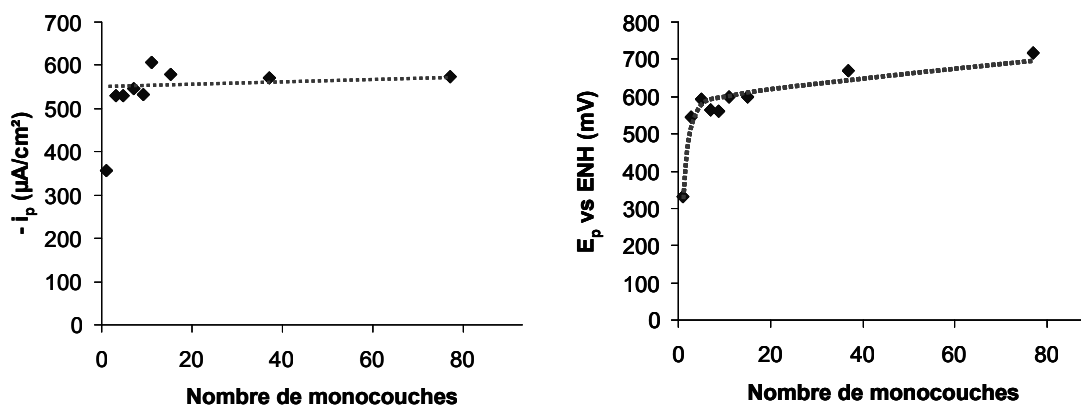


Figure 18 - Réduction de l'oxygène : courant et potentiel de pic en fonction du nombre de monocouches pour films de Langmuir-Blodgett mixtes nanoparticules Pt-1 / acide béhénique 50/50 lavés à l'éther.

De ces résultats a été conclu que la pénétration de l'électrolyte dans l'ensemble des monocouches déposées n'était pas effective. Les faibles distances entre particules ou les interactions couronne / électrolyte font que **seule la partie extérieure des films en contact avec l'électrolyte est active électrochimiquement**.

La procédure de lavage a enfin permis de modifier la réponse en réduction de l'oxygène d'électrodes à base de Pt-2, qui présentent après élimination de l'acide un pic de réduction visible, mais très décalé et d'intensité plus faible par rapport à des électrodes de Pt-1 lavées ou non (Figure 19).

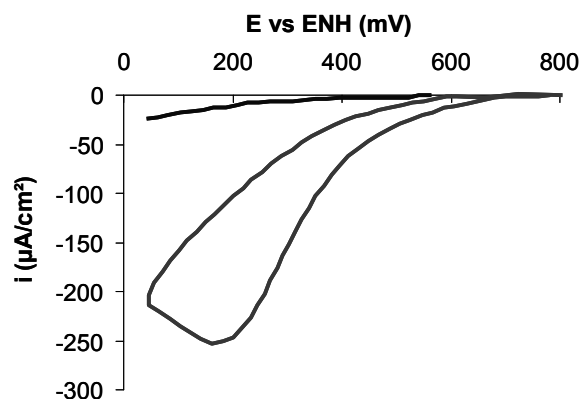


Figure 19 - Réduction de l'oxygène : voltampérométries à 20 mV/s obtenus avec des films mixtes Pt-2 / acide béhénique 50/50 avant (courbe foncée) et après (courbe claire) lavage à l'éther.

Nous avons donc vu que les nanoparticules enrobées Pt-1 et dans une moindre mesure Pt-2 présentaient un intérêt pour l'application pile à combustible compte tenu de leur bonne activité catalytique malgré la présence de la couronne organique<sup>31</sup>. De plus, il apparaît que l'empilement de plusieurs monocouches de nanoparticules ne conduit pas à une augmentation significative de l'activité des électrodes. En tenant compte de ce qui a été mis en évidence dans les travaux précédents, **notre but sera donc dans un premier temps de déposer une monocouche de nanoparticules sur un support poreux de grande surface spécifique et de bonne conductivité électronique pour constituer des électrodes de pile à combustible** ; les nanotubes de carbone ont été choisis dans cette optique.

Alors que nous avons jusqu'ici parlé des recherches sur le catalyseur lui-même, nous introduisons maintenant celles qui visent plus directement l'application PAC. Ces recherches concernent notamment les **matériaux composites** pour couches actives faisant intervenir le platine et un autre matériau, poreux et conducteur électronique. Les nanocomposites platine/carbone sont largement privilégiés. Le classique Pt/noir de carbone sous différentes formes (noir de fumée, noir d'acétylène, Vulcan XC-72...) tend à être remplacé par d'autres nanomatériaux innovants à base de carbone : nanofibres et nanotubes<sup>32 33 34</sup>, aérogels<sup>35</sup>... La conductivité électronique est *a priori* importante, mais la taille des pores joue également un rôle car elle doit permettre la pénétration de l'électrolyte polymère sur la totalité des nanoparticules de catalyseur mais aussi la conservation de pores ouverts au passage des gaz réactifs. Il semblerait par exemple que le noir de carbone (type Vulcan XC-72) n'a pas une taille de pores suffisamment grande<sup>36</sup>. La route est donc tracée vers des améliorations, et **les nanotubes de carbone sont de bons candidats**.

## I.III. Les nanotubes de carbone

### I.III.1. Structure et propriétés

Les nanotubes de carbone sont des structures à base de plans de graphène (une feuille d'épaisseur monoatomique de graphite) enroulés sur eux-mêmes. Un ou plusieurs plans peuvent être enroulés coaxialement, ce qui donne des nanotubes

mono ou multiparois (Single-Wall Nanotubes SWNT, ou Multi-Wall Nanotubes MWNT). La longueur typique des nanotubes est de quelques micromètres à quelques dizaines de micromètres, leur diamètre étant en moyenne de 2 nm pour des SWNT et de 30 nm pour des MWNT. Ces informations ne sont pas toujours mentionnées dans les publications et l'homogénéité de ces caractéristiques pour un lot de nanotubes donnés n'est pas souvent donnée.

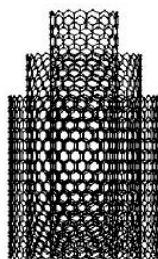


Figure 20 - Vue schématique d'un nanotube multi-feuillets constitué de plusieurs feuillets de graphène enroulés sur eux-mêmes coaxialement.

Suivant l'agencement de l'enroulement du plan de graphène (chiralité), différentes propriétés de conduction du courant sont possibles ; il faut noter que cette conduction est fortement anisotrope compte tenu de la structure des nanotubes. Il faut aussi distinguer la conductivité d'un nanotube individuel de celle d'un dépôt ou d'une pastille de nanotubes<sup>37 38</sup>. Les nanotubes se distinguent en général des autres matériaux carbonés par leur **conductivité plus élevée**. Cette propriété ainsi que leur **structure anisotrope** (qui permet une diminution du nombre de contacts dans le réseau de porosité de la couche active) ont suscité l'intérêt des recherches visant à utiliser les nanotubes en PAC ou dans les batteries<sup>39 40</sup>. Suivant le type de nanotube utilisé (SWNT, MWNT, longueur, diamètre...), les couches actives à base de nanotubes peuvent aussi avoir des porosités ajustables, ainsi que des surfaces spécifiques allant de quelques dizaines à quelques centaines de m<sup>2</sup>/g. De plus, les propriétés de mouillabilité des couches actives peuvent être modulées soit par ajout « classique » de PTFE<sup>41</sup>, soit par fonctionnalisation de la surface des nanotubes (voir I.III.2.3). Enfin, les excellentes propriétés mécaniques intrinsèques des nanotubes de carbone permettraient de s'affranchir des questions de tenue des couches actives.

Des détails concernant l'historique et la synthèse des nanotubes de carbone se trouvent en Annexe 2. Nous utilisons au laboratoire des nanotubes multiparois dont la longueur après synthèse est connue et contrôlable (de quelques dizaines à quelques centaines de microns). Les diamètres des nanotubes obtenus sont variables dans une même synthèse : la répartition est assez large, de 5 nm à 120 nm, avec une moyenne à 40 nm.

## I.III.2. Traitements liés à la mise en œuvre des nanotubes

### I.III.2.1. Traitements ultrasonores

Dès après leur découverte, les nanotubes de carbone ont fait l'objet de recherches pour leur mise en œuvre en solution. La problématique de leur dispersion, voire de leur solubilisation, s'est ainsi posée. Lorsque c'est une poudre de nanotubes qui est traitée, une agitation mécanique simple n'est pas suffisante pour obtenir un milieu homogène, voire même simplement pour séparer les nanotubes « collés » entre eux



dans le cas d'un tapis. Les techniques particulières de dispersion de solides de taille nanométrique en solution ont donc été appliquées à leur cas. L'utilisation des **ultrasons** peut être évoquée dans ce cadre. Les ultrasons cassent les agrégats tels que les tapis de nanotubes de carbone grâce à la cavitation créée à l'interface solide/liquide par des trains d'ondes ultrasonores. Dans le cas des nanotubes de carbone, la dispersion s'accompagne d'une **réduction de la longueur** des tubes par rupture<sup>42</sup> et dans certaines conditions particulières de la formation de défauts à leur surface<sup>43</sup>. La réduction de longueur associée à ces traitements améliore du coup l'état de la dispersion : des nanotubes courts interagissent moins entre eux que des nanotubes longs, ces derniers s'enchevêtrant plus facilement. Cette agrégation dépend aussi de la concentration des nanotubes, un milieu plus concentré étant plus sujet à la formation de pelotes qu'un milieu moins concentré. Classiquement des dispersions de 1 à 10 g de nanotubes par litre de solvant sont utilisées. La **qualité de la dispersion** est *a priori* primordiale en vue du **dépôt ultérieur homogène du catalyseur** de PAC (dans l'idéal, des nanotubes isolés les uns des autres permettent un accès total du catalyseur à leur surface).

### *1.III.2.2. Traitements de purification*

Tous les procédés de synthèse de nanotubes conduisent à des produits qui contiennent encore du catalyseur présent à l'intérieur et/ou à l'extérieur des tubes (Annexe 2. ). Une proportion plus ou moins grande d'autres espèces carbonées, principalement amorphes, est aussi présente. Dans le procédé de synthèse du laboratoire, du **fer** est visible dans le canal central et à la base des nanotubes, à hauteur de quelques pourcents (2 à 6 %), ainsi que de très faibles quantités de carbone amorphe. A l'issue des procédés de synthèse, des post-traitements de purification peuvent alors s'imposer. Différentes possibilités se présentent : traitements chimiques, électrochimiques, recuits à haute température.

#### **Traitements chimiques**

Par traitement chimique, le fer et les espèces carbonées sont éliminés. Généralement, il s'agit de soumettre les nanotubes à un traitement en milieu très acide et très oxydant. Le plus souvent c'est l'acide nitrique concentré qui est utilisé, ou des mélanges d'acides afin notamment d'éliminer le carbone amorphe et les particules métalliques issus de la synthèse<sup>44</sup>. Les nanotubes sont parfois dispersés par traitement ultrasonore dans l'acide et le mélange peut être chauffé<sup>45 46 47</sup>. La teneur du traitement est en fait surtout fonction de la pureté initiale des nanotubes (i.e. de leur méthode de synthèse). Il peut rester parfois jusqu'à 5 % d'impuretés métalliques<sup>48</sup>. Les nanotubes voient parfois leur morphologie modifiée par ces traitements (défauts).

#### **Traitements électrochimiques**

Lorsque les nanotubes sont synthétisés ou déposés sur un substrat conducteur ou comprenant un contact électrique, le prétraitement oxydatif peut également être réalisé par électrochimie<sup>49 50</sup> ce qui constitue un gain appréciable de temps par rapport aux techniques chimiques mais ne permet pas de traiter de grandes quantités de nanotubes en même temps.

#### **Recuits**

D'autres traitements font intervenir des recuits à haute température sous atmosphère inerte ; c'est le cas du traitement des nanotubes synthétisés au laboratoire. Ce traitement a lieu à 2000°C sous atmosphère d'argon. D'après les

analyses thermogravimétriques, il n'y a plus de fer après traitement pendant 2h (pertes de masse de 100 %, i.e. carbone seul), alors que sans traitement il y a toujours les quelques pourcents de masse issus du procédé de synthèse (pertes de masses de 94 à 98 %).

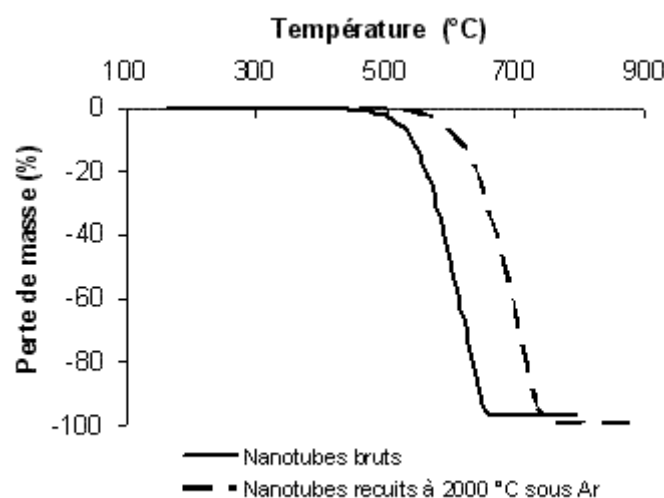


Figure 21 - ATG comparées de nanotubes bruts et recuits<sup>111</sup>.

### 1.III.2.3. Fonctionnalisation des nanotubes et amélioration de leur dispersion

Différentes possibilités se présentent également pour traiter chimiquement les nanotubes de façon soit à améliorer leur dispersion en milieu liquide, soit à les faire interagir plus fortement avec des molécules ou des objets donnés. C'est la **fonctionnalisation** des nanotubes.

Un premier but de la fonctionnalisation est donc de **favoriser la fixation d'espèces chimiques** à la surface des nanotubes. Dans de nombreuses publications le traitement est oxydatif : des « défauts de surface » sont créés ; ils consistent principalement en l'oxydation partielle des atomes de carbone de la surface externe des nanotubes (création de fonctions C=O, C-O-H, COOH, C-O-C)<sup>51</sup><sup>52</sup>. Les nanotubes peuvent aussi être fonctionnalisés par d'autres groupements chimiques, de manière covalente ou par liaisons de Van der Waals. Un exemple dans le contexte des PAC : après réaction avec un sel de diazonium, la surface des nanotubes peut être couverte de fonctions organiques sulfonées permettant une meilleure imprégnation d'un précurseur de platine pour fabriquer des composites nanoparticules de platine / nanotubes (échange d'ions entre H<sup>+</sup> et Pt<sup>4+</sup>)<sup>53</sup>. Un autre procédé de prétraitement des nanotubes par SnCl<sub>2</sub> puis PdCl<sub>2</sub> permet d'introduire des sites de nucléation métalliques favorisant la croissance ultérieure de nanoparticules de platine<sup>51</sup>.

Un second but de la fonctionnalisation des nanotubes de carbone est **l'amélioration des dispersions** dans les solvants. Notons dès à présent que les dispersions de nanotubes bruts dans des solvants purs ne sont jamais très stables. Il y a vite formation de « pelotes » de nanotubes qui grossissent puis sédimentent. Nous avons pu constater que les dispersions de nanotubes dans l'eau sont très peu stables, et qu'elles le sont un peu plus dans les **alcools** (éthanol, isopropanol). L'ajout de **surfactants**, molécules présentant une morphologie particulière à « tête » hydrophile et « queue » hydrophobe, en concentration adéquate, suffit à augmenter

sensiblement le temps de sédimentation, conduisant dans certains cas à parler avec abus de « solubilisation » des nanotubes de carbone (Figure 22). Le Nafion® est utilisé dans ce but<sup>54</sup> ; il peut enrober les nanotubes (interactions hydrophobes de la chaîne carbonée du polymère avec la surface des tubes) et exposer au solvant ses extrémités hydrophiles/ioniques sulfonées, ce qui favorise la « solvation » des nanotubes. Ces méthodes constituent des cas particuliers de fonctionnalisation des nanotubes (pas de liaison chimique covalente entre les nanotubes et les molécules de surfactant). La présence de groupements spécifiques greffés de façon covalente à la surface des nanotubes leur confère également des propriétés différentes dans des solvants. Des nanotubes fonctionnalisés par des fonctions acide comme évoqué ci-dessus sont par exemple mieux dispersés dans l'eau.

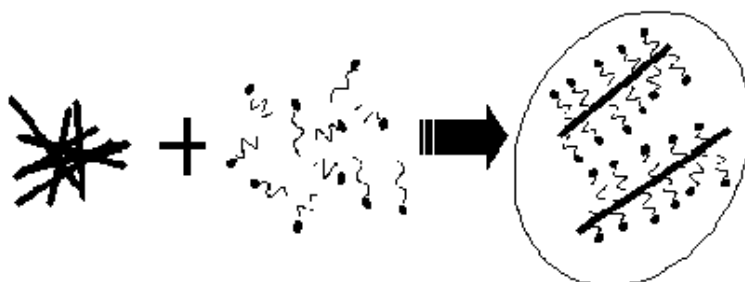


Figure 22 - Effet de l'ajout de surfactants sur un agrégat de nanotubes dans un solvant polaire.

## I.IV. Associations nanotubes de carbone / nanoparticules de platine : état de l'art

Nous avons présenté indépendamment les deux nanomatériaux qui sont disponibles au laboratoire. Leur association en vue de constituer des nanocomposites est la première étape vers la fabrication d'électrodes de PAC. Revenons d'abord sur les procédés trouvés dans la littérature. Ils s'inspirent pour la plupart de procédés déjà utilisées pour d'autres supports carbonés tels que les noirs de carbone<sup>13 55</sup>. L'idée de l'association de nanoparticules métalliques et de nanotubes de carbone date de 1994<sup>56</sup>. Il s'agissait d'imprégner dans un solvant la surface des nanotubes par un précurseur de ruthénium puis de réduire par H<sub>2</sub> après séchage : un composite contenant des nanoparticules cristallines polyédriques de ruthénium de 2 à 7 nm de diamètre sur des nanotubes a été obtenu. Ce procédé a par la suite été amélioré, notamment par divers prétraitements des nanotubes, et élargie à d'autres métaux nobles dont le platine<sup>57</sup>. L'application de cette association pour améliorer les propriétés catalytiques a été immédiatement envisagée. Plus particulièrement, l'association nanoparticules de platine / nanotubes de carbone pour constituer des électrodes de PAC est très en vogue depuis 2002. Des brevets correspondants apparaissent dès 2003<sup>58</sup>. La problématique de cette association est d'arriver à **déposer de manière uniforme et durable une quantité de platine contrôlée à la surface des nanotubes**, les particules ne devant pas être de taille trop élevée compte tenu du maximum d'activité électrochimique observé autour de 2 nm. Deux types de procédés sont principalement utilisés : ceux sous pression réduite et ceux en voie liquide. Ce sont ces derniers qui nous intéresseront particulièrement.

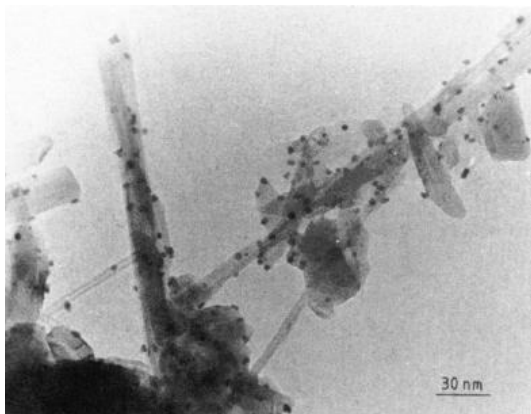


Figure 23 - Nanoparticules de ruthénium sur nanotubes<sup>56</sup>.

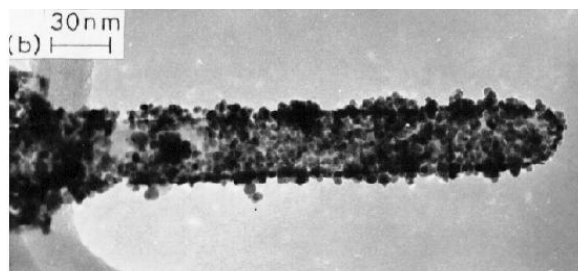


Figure 24 - Nanoparticules de platine sur nanotubes<sup>57</sup>.

### I.IV.1. Procédés de dépôt de platine sur nanotubes de carbone sous vide

Nous n'aborderons que sommairement les procédés de dépôt sous pression réduite. La pulvérisation cathodique a été employée pour déposer les particules sur les nanotubes<sup>59</sup>. Les nanotubes sont d'abord synthétisés ou déposés sur un substrat, sur lequel est ensuite pulvérisé du platine. Le substrat peut être astucieusement choisi parmi les supports utilisés en PAC<sup>60</sup>. Cette technique offre des résultats intéressants en termes d'homogénéité de dépôt. De très faibles quantités de platine peuvent être déposées et la pureté des dépôts obtenus est grande. Dans certaines conditions ce sont plutôt des films plus ou moins continus de platine qui sont obtenus, côté membrane et non sur le support carboné<sup>61</sup>. Une technique de CVD (MOCVD en lit fluidisé) a également été utilisée pour déposer des nanoparticules de platine sur des nanotubes et des nanosphères de carbone à partir de précurseurs liquides<sup>62</sup>. La nécessité de créer préalablement des sites d'ancrage du platine à la surface des nanotubes (par prétraitement oxydatif) est précisée.

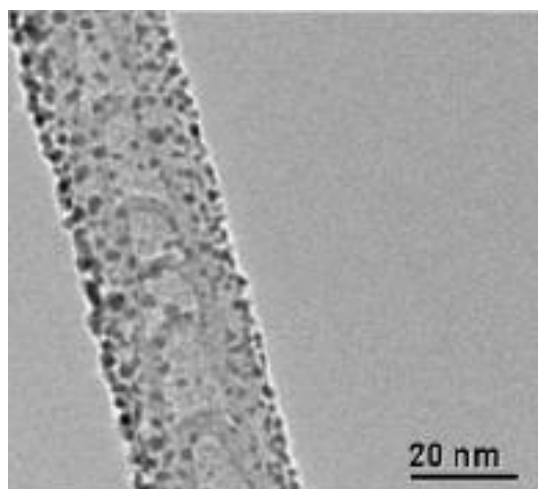


Figure 25 - Nanoparticules de platine déposées par pulvérisation cathodique sur nanotubes de carbone dopés à l'azote<sup>59</sup>.

## I.IV.2. Procédés d'association par voie liquide

Dans les procédés se déroulant en milieu liquide, deux possibilités se présentent :

- soit **les particules sont synthétisées en présence des nanotubes** et elles se déposent à leur surface lors de leur formation (« one-pot » / « *in situ* »),
- soit **les nanomatériaux sont préformés séparément** et il faut alors les « coller » ensemble (approche bottom-up ou colloïdale).

### I.IV.2.1. Réduction de précurseurs de platine métallique sur nanotubes *in situ*

La plupart des méthodes font appel à la synthèse des nanoparticules en présence des nanotubes, par réduction d'un précurseur organométallique de platine. La réduction peut se faire de deux manières : chimique ou électrochimique.

#### Réduction chimique

Il s'agit d'imprégner les nanotubes avec un précurseur ionique du catalyseur. Lors de l'imprégnation, les ions métalliques interagissent avec la surface des nanotubes et il peut y avoir des échanges d'ions ou des réactions de coordination. Cette interaction peut être favorisée par la fonctionnalisation préalable des nanotubes. Les précurseurs utilisés pour le platine sont  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  et  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$ <sup>33 51</sup>, ou parfois des composés du type bis(acétylacétonato)platine (II)<sup>63</sup>. L'obtention de particules bimétalliques (Pt-Ru) peut également être intéressante. Elle se fait en mélangeant les précurseurs de ces deux métaux ( $\text{RuCl}_3$  pour le ruthénium)<sup>64</sup>. La formation des nanoparticules se fait plutôt sur la paroi externe des nanotubes. Certaines publications<sup>65 66</sup> font état de particules à l'intérieur des nanotubes, lorsque ceux-ci ont leurs extrémités ouvertes.

Le procédé peut adopter deux voies :

- **Imprégnation et réduction en solution** (aussi appelé « electroless plating ») : le précurseur du catalyseur est mis en présence des nanotubes dispersés dans un solvant. Le réducteur est parfois le solvant lui-même<sup>46 51 67</sup>. Le processus peut être accéléré par chauffage assisté par micro-ondes<sup>68</sup>. Le réducteur peut aussi être introduit après l'imprégnation du précurseur. Il est choisi typiquement entre  $\text{NaBH}_4$ <sup>33</sup>,  $\text{N}_2\text{H}_4$ <sup>52</sup> (Figure 26),  $\text{HCHO}$ <sup>47</sup> (Figure 27). Les résultats obtenus suivant le protocole appliqué peuvent être très différents (Figure 28).

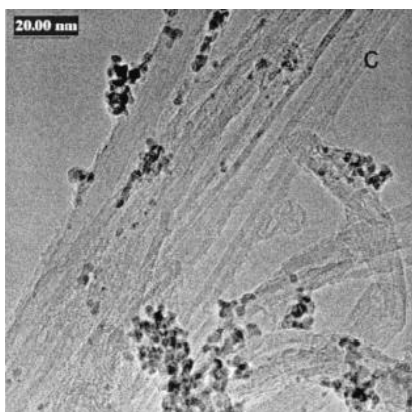


Figure 26 – Image MET de nanoparticules de platine sur nanotubes, obtenues par réduction par  $\text{N}_2\text{H}_4$ <sup>52</sup>.

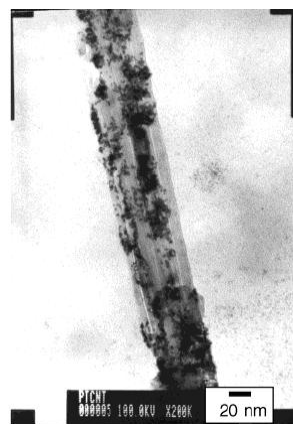


Figure 27 – Image MET de nanoparticules de platine sur nanotube, obtenues par réduction par  $\text{HCHO}$ <sup>47</sup>.

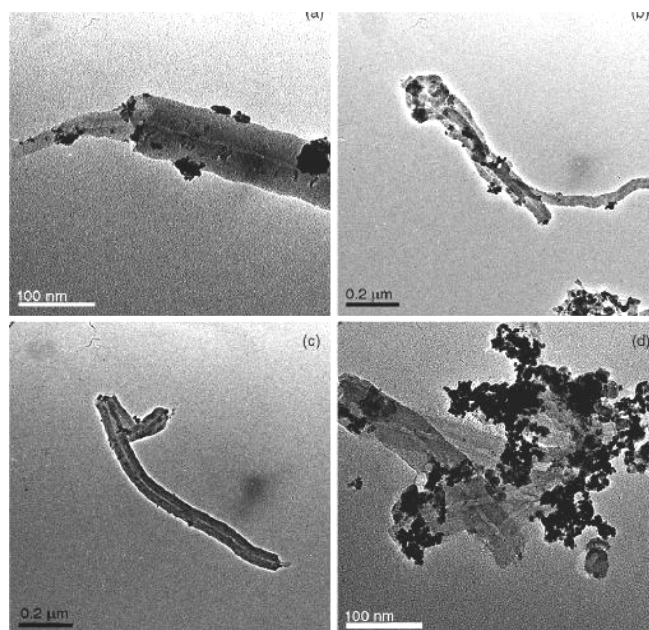


Figure 28 – Images MET de différents catalyseurs Pt/NT<sup>70</sup> : a) agitation  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  avec NT puis réduction par  $\text{NaBH}_4$  ; b) sonication des nanotubes purifiés puis agitation en présence de  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  et réduction par  $\text{NaBH}_4$  ; c) fonctionnalisation des nanotubes par  $\text{HNO}_3$  puis sonication puis réduction comme en a ; d) fonctionnalisation des nanotubes par  $\text{HNO}_3$  puis réduction de  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  dans l'éthylène glycol.

- **Imprégnation du précurseur en solution puis séchage, et réduction ultérieure** sous flux d'un réducteur gazeux ( $\text{H}_2$ )<sup>69</sup>. Dans ce cadre, des nanotubes oxydés en surface et dispersés par ultrasons donnent de plus petites tailles ainsi qu'une distribution plus homogène de particules<sup>70 71</sup>. Les mêmes recettes sont théoriquement applicables lorsque les nanotubes sont préalablement déposés sur un substrat. La réduction du précurseur du catalyseur par voie sèche (sous flux de  $\text{H}_2$  gazeux) est cependant préférée par commodité<sup>53</sup>.

#### Réduction électrochimique (sur nanotubes immobilisés)

Les nanotubes peuvent aussi être fixés sur un substrat avant l'association avec des nanoparticules. L'intérêt remarquable de cette fixation préalable des nanotubes sur un substrat conducteur ou comportant un contact électrique est de permettre l'utilisation de techniques électrochimiques pour former les particules (**électrodéposition**). Une électrode, qui peut être intégrée dans un montage classique à 3 électrodes, est constituée. Comme pour le dépôt chimique les précurseurs sont mis en solution (sels de platine II ou IV, de ruthénium III). La réduction de ces précurseurs peut se faire par cyclages voltampérométriques<sup>50</sup>, à potentiel constant<sup>72</sup> ou par sauts de potentiel<sup>73</sup>. Ces procédés sont plus rapides que la réduction chimique et le contrôle de la quantité déposée peut se faire par réglage de la charge électrique totale traversant l'électrode. En revanche, les quantités manipulées sont faibles et le passage à grande échelle semble plus difficile.

#### I.IV.2.2. Nanoparticules préformées enrobées sur nanotubes : approche bottom-up

Une autre approche peu répandue utilise les **deux matériaux présynthétisés** afin de les **associer par voie liquide** (approche bottom-up ou colloïdale). Historiquement, l'approche colloïdale utilise des nanoparticules de platine

préformées (noir de platine commercial ou particules synthétisées par réduction d'acide chloroplatinique) et du noir de carbone<sup>74 75</sup>. Le support carboné adsorbe les nanoparticules de platine en milieu liquide.

Quelques publications font état de l'utilisation de particules préformées à fixer sur un substrat comportant des nanotubes immobilisés. Une méthode électrophorétique a ainsi été employée pour les nanoparticules (noir de platine) comme pour les nanotubes, l'intérêt étant d'utiliser du Nafion® pour enrober les nanomatériaux afin qu'ils migrent sous l'effet du champ électrique appliqué<sup>76</sup> : il y a alors formation d'une couche catalytique de platine seul, au-dessus d'une couche de nanotubes seuls, le tout enrobé par du Nafion®.

Quelques rares travaux mentionnent l'**utilisation de nanoparticules de platine munies d'un enrobage organique et de nanotubes de carbone**. L'enrobage organique peut être choisi de manière à favoriser l'interaction entre les nanoparticules et la surface des nanotubes, donc à faciliter leur fixation. Pour des nanoparticules de platine, le seul article à notre connaissance utilise un enrobage de triphénylphosphine  $P-(C_6H_5)_3$ <sup>77</sup>. Les solutions de nanoparticules sont réalisées dans le toluène et sont colorées. Lorsque ces solutions sont mises en présence de nanotubes dispersés, la décoloration du solvant est observée après quelque temps, signe que les nanoparticules sont adsorbées. La teneur massique en platine a pu être contrôlée de 3 à 41 %. Le temps d'agitation des nanoparticules en présence des nanotubes va de plusieurs heures à plusieurs jours. Un **traitement thermique** d'une heure à 400°C a efficacement **enlevé la couronne organique** supposée parasiter l'activité électrochimique, et a provoqué également une **augmentation de taille** moyenne des particules de 30% environ.

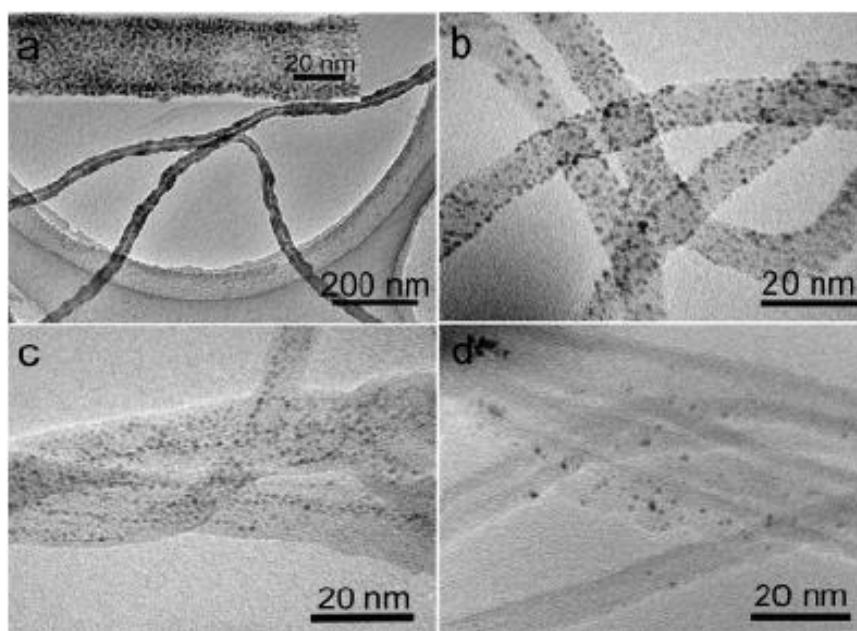


Figure 29 – Images MET de nanoparticules de platine enrobées par la triphénylphosphine sur nanotubes avec différents rapports massiques Pt/C<sup>77</sup> : a) 40,6 %, b) 24 %, c) 19,1 %, d) 3,1 %.

Notre approche va consister à associer des nanoparticules de platine enrobées en solutions stables dans un solvant avec des nanotubes en dispersion liquide dans un autre solvant. Le principe de cette approche est similaire aux travaux utilisant des nanoparticules  $Pt-P-(C_6H_5)_3$ <sup>77</sup>, mais s'en détache par l'utilisation de **deux solvants distincts**. Nous allons voir que le mélange de solvants ainsi constitué, dans lequel les nanoparticules ne sont pas solubles, favorise leur adsorption par les nanotubes.

### *I.IV.2.3. Quelques remarques sur l'adsorption de particules colloïdales sur une surface*

Pour bien contrôler le dépôt par adsorption des nanoparticules de platine à la surface des nanotubes, il serait nécessaire de connaître les forces mises en jeu et d'évaluer leur intensité. La littérature peut nous renseigner théoriquement sur des cas modèles simplifiés de particules micro ou nanométriques se déposant sur des surfaces planes par interactions de Van der Waals ou électrostatiques<sup>78 79</sup>. La cinétique et les morphologies de dépôt obtenues pour diverses conditions pourraient ainsi être estimées. Mais ces phénomènes sont très complexes à modéliser et des expériences sont nécessaires pour s'en faire une idée. Ainsi, dans notre cas, nous n'avons pas cherché à nous rattacher à ces modèles théoriques. Ils concernent en effet souvent des surfaces planes infinies fixes et des particules en mouvement, et peu sont tridimensionnels. Le cadre théorique vers lequel s'orienter serait celui de l'Adsorption Séquentielle Aléatoire (ou RSA, Random Sequential Adsorption), où des particules s'adsorbent sur une surface et ne peuvent se déposer que là où il n'y a pas de particule déjà déposée. L'agrégation entre particules est négligée *a priori* (modèle de sphères dures). L'examen de la théorie plus récente confirme l'intuition sur la nature et l'influence des paramètres à prendre en compte<sup>80</sup> :

- Les **interactions entre surfaces** et le caractère réversible ou non de l'adsorption : potentiels d'interaction particules-nanotubes, compétition adsorption des particules sur les nanotubes / agrégation des nanoparticules entre elles, dans le cadre de la théorie DLVO,
- La **température** (agitation thermique),
- L'**agitation mécanique** du milieu (forces hydrodynamiques, gravité),
- La **concentration** en nanoparticules,
- L'**état de la dispersion** des nanotubes,
- Le **solvant** utilisé, et la présence d'un électrolyte si l'eau est utilisée.

L'étude globale et quantitative de ces paramètres sur le dépôt des particules dépasse le cadre de cette thèse. Nous avons essayé dans ce travail de cerner qualitativement certains d'entre eux et d'évaluer le temps nécessaire à l'adsorption des particules. Nous avons pu ainsi définir une méthode spectroscopique de suivi de l'adsorption qui pourrait constituer la base d'une étude plus approfondie et théorique du sujet. Ceci sera détaillé dans la seconde partie de ce rapport.

## **I.V. Conclusion**

Nous avons présenté les divers aspects bibliographiques et théoriques qui nous ont servis pour mener nos expériences au long de cette thèse. Pour conclure sur cette première partie il convient de préciser que les nanotubes peuvent avoir un effet sur les performances des électrodes de PAC à plusieurs points de vue :

- **Anisotropie et conductivité** (résistance de la pile)
- **Surface spécifique** (nombre de points triples)
- **Mouillabilité** et effets de surface (gestion de l'eau, points triples)
- **Porosité** (transport des réactifs, pénétration du Nafion®, gestion de l'eau, points triples)

Il n'est pas évident de déterminer l'effet principal, d'autant que la nature des nanotubes utilisés est très variable dans la littérature : morphologie (SWNT, MWNT,



défauts, taille ...), fonctionnalisation éventuelle. Quoi qu'il en soit, l'intérêt de leur utilisation dans les PAC est démontré dans les tests en pile dans la littérature et devrait à terme permettre de réduire la quantité de platine dans les électrodes<sup>13 32</sup>.

Les associations de nanoparticules de platine avec des nanotubes de carbone sont réalisées de différentes manières. L'utilisation de nanoparticules enrobées et de nanotubes, les deux matériaux étant préformés puis associés en milieu liquide, présente des avantages cruciaux : simplicité de la mise en œuvre, homogénéité de la répartition des nanoparticules, contrôle dans une large gamme de la quantité de platine mise en jeu.

Nous disposons au laboratoire de méthodes de synthèses de nanotubes de carbone de longueur contrôlée et de nanoparticules de platine enrobées manipulables en solutions comme des molécules et actives vis-à-vis de la réduction de l'oxygène et de taille optimale en vue d'une utilisation en PAC (2 nm). Nous avons vu que l'approche utilisée ici consistera à mélanger une solution stable de nanoparticules dans un solvant et une dispersion de nanotubes dans un autre solvant, de façon à favoriser l'adsorption des nanoparticules sur les nanotubes et à limiter l'aggrégation des nanoparticules entre elles. Dans un premier temps, nous avons cherché à **couvrir totalement les nanotubes** par les nanoparticules pour obtenir une monocouche équivalente à ce qui était obtenu sur les films de Langmuir-Blodgett. L'évaluation du rendement du procédé (reste-t-il des nanoparticules en suspension ?) et de la qualité de l'association par microscopie permettra de montrer son intérêt par rapport à l'état de l'art. Le rendement ainsi que la cinétique de ce procédé peuvent être étudiés par spectroscopie UV/visible. Dans un second temps, nous allons **faire varier le rapport massique** des deux constituants afin de contrôler la teneur en platine du composite. Nous verrons qu'une **large gamme de rapports massiques** peut être couverte. Puis nous verrons comment ces composites obtenus en milieu liquide sont déposés sur des supports poreux du type utilisé dans les PAC pour fabriquer des électrodes. Cette approche de type bottom-up est originale du point de vue :

- De la **mise en forme du composite** : le fait d'utiliser des nanomatériaux préformés de ce type n'est pas très répandu dans la littérature ; la simplicité et l'originalité de notre méthode est à souligner, ainsi que l'effet physique d'association par insolubilité. Cette méthode sera détaillée dans la deuxième partie.
- Du **contrôle et de la diminution de la densité de platine** dans les électrodes.

# Chapitre II - Composites nanoparticules de platine enrobées / nanotubes de carbone et fabrication d'électrodes de PAC à faible densité surfacique de platine

Nous présentons ici en détails le procédé expérimental d'association nanoparticules de platine / nanotubes de carbone par voie liquide. Ce procédé est suivi de la fabrication d'électrodes de PAC par filtration. Ce chapitre s'organisera suivant les étapes chronologiques de la fabrication :

- **Dispersion des nanotubes de carbone** : nous verrons comment nous avons réalisé des dispersions de nanotubes et caractérisé ces dispersions obtenues en termes de taille des objets,
- **Mélange avec les nanoparticules** : dans un premier temps, nous avons cherché à obtenir une **couverture « complète »** de la surface des nanotubes par une monocouche de nanoparticules, à l'image des films de Langmuir-Blodgett. Nous présentons les outils de caractérisation utilisés pour déterminer et étudier les **paramètres intervenant lors du procédé**. Dans un second temps nous avons fait varier le rapport massique Pt/C dans le but de **contrôler le taux de couverture des nanotubes** de carbone par les nanoparticules à des niveaux inférieurs à une monocouche.
- **Filtration** des formulations : dans cette étape nous fabriquons les électrodes, de densité surfacique de platine contrôlée par le rapport Pt/C initial et par le volume filtré ; ce contrôle du volume filtré permet également le contrôle de l'épaisseur des couches actives déposées.

Dans ce chapitre, sauf mention contraire, la longueur initiale moyenne des nanotubes utilisés est de 160  $\mu\text{m}$ , et le pourcentage massique de fer qu'ils contiennent est de 5,5 %.

## II.1. Dispersion des nanotubes de carbone

La dispersion des nanotubes est l'étape préalable à leur utilisation en milieu liquide. Une simple agitation mécanique n'est pas suffisante et l'utilisation d'**ultrasons** reste le mode de dispersion le plus efficace et le plus répandu. Nous avons considéré la dispersion de nanotubes seuls. Nous nous sommes orientés vers des **traitements courts** de façon à ne pas trop casser ou détériorer la surface des nanotubes et à pouvoir les filtrer efficacement par la suite. Nous n'utiliserons **pas de surfactant** de façon à ne pas introduire d'autres espèces chimiques susceptibles d'entrer en jeu lors des caractérisations électrochimiques, et également pour mieux pouvoir filtrer. Pour que les dispersions soient de stabilité acceptable, nous avons alors choisi de travailler à **concentration relativement faible** et nous nous sommes placés en **solvant alcoolique** (isopropanol). Des études au laboratoire ont en effet démontré que les dispersions dans l'isopropanol étaient relativement stables, contrairement à celles effectuées dans l'eau, où les nanotubes ont tendance à flotter en partie à la surface. Nous avons considéré d'autre part que la fonctionnalisation

des nanoparticules suffirait à favoriser leur adsorption à la surface des nanotubes, et nous n'avons **pas cherché à fonctionnaliser** les nanotubes. De plus, nous verrons que lors d'essais préliminaires, l'association avec les nanoparticules n'a pas été possible dans l'eau. Nous travaillons à une concentration de nanotubes plutôt faible de 20 mg/L (la littérature mentionne souvent des encres catalytiques de concentration de 1 g/L et au-delà), ce qui nous permet de réduire l'agrégation des nanotubes entre eux. Cette concentration est également pratique du point de vue du procédé ultérieur de filtration des formulations (voir III). Enfin, compte tenu du faible pourcentage massique de fer (~5,5 %) dans les nanotubes issus du procédé de synthèse du laboratoire, nous avons principalement travaillé avec des **nanotubes bruts**.

## II.1.1. Types de traitements ultrasonores

Plusieurs types d'appareils permettent de soumettre à des ultrasons un solide à disperser dans un solvant. Au laboratoire nous disposons de deux appareils différents : une sonde et un bac.

### II.1.1.1. Sonde

La sonde ultrasonore est de type Bioblock Vibracell 75043 (Figure 30 à gauche), avec pointe en Titane de 3 mm de diamètre à introduire dans le liquide. La pointe émet un champ d'ondes ultrasonores. La fréquence des ondes est imposée, d'environ 20 kHz, et la puissance est réglable. Il existe deux modes de fonctionnement : mode pulsé (durée des pulses réglable) ou continu. Cette sonde peut servir à disperser des solides dans de relativement petits volumes de liquide (<100 mL). Des études récentes au laboratoire ont montré que des problèmes d'usure de la pointe pouvaient intervenir rapidement : en fonctionnement, une partie du métal semble se retrouver dans le solvant. Pour simplifier, nous avons choisi de ne travailler qu'avec le mode continu, et d'adapter le temps de traitement au volume traité par une relation de proportionnalité : pour 100 mL de dispersion, nous avons traité deux fois plus longtemps que pour 50 mL.

### II.1.1.2. Bac

Nous disposons également d'un bac à ultrasons (Elma Transsonic TI-H-15, Figure 30 à droite), appareil servant habituellement au nettoyage de verrerie. Il fonctionne sur un principe différent : le récipient contenant le mélange à disperser est placé dans un grand volume d'eau (12 L) qui sert à conduire les ultrasons produits par des transducteurs placés sur la paroi du bac. Ainsi, il n'y a pas d'élément étranger introduit dans le milieu. Deux fréquences sont disponibles pour des traitements : 25 et 45 kHz. La puissance est également réglable et deux modes sont possibles : pulsé (durée des pulses fixée) ou continu. Un autre réglage est disponible : « normal », « sweep » (pour une diffusion homogène des ondes ultrasonores dans le bac), « degas » (pour dégazer les liquides). Là encore, devant le nombre de paramètres, nous avons choisi après divers essais de ne travailler qu'en mode « sweep », continu, à 25 kHz et 90 % de la puissance totale.



Figure 30 - Appareillage pour traitements ultrasonores du laboratoire : sonde (à gauche), bac (à droite).

Nous avons travaillé sur **deux tailles d'échantillons** d'électrodes : des électrodes « miniatures » pour tests électrochimiques *ex situ* (cellules à 3 électrodes) et des électrodes de plus grandes dimensions pour les tests en pile. Ces deux échantillons nécessitent des quantités différentes de matériau. Dans le cas des grandes électrodes, nous avons donc dû utiliser le bac à ultrasons, alors que les premiers petits échantillons avaient été fabriqués à partir de dispersions faites avec la sonde. Par la suite, le bac a été presque exclusivement utilisé car il permet de disperser des quantités de nanotubes plus importantes utilisables pour plusieurs formulations.

### II.1.2. Détermination expérimentale de la répartition en taille des nanotubes de carbone après traitement ultrasonore

Comme nous l'avons mentionné, il a été constaté que **l'utilisation d'ultrasons raccourcissait les nanotubes**<sup>42</sup>. Nous avons mis au point une méthode de détermination des effets du traitement ultrasonore sur la longueur des nanotubes. Ainsi, nous avons dispersé des nanotubes dans un récipient, au bac, et fait des prélèvements à différents temps de traitement. Nous avons analysé la longueur des nanotubes dans ces prélèvements au microscope optique. Pour ce faire nous avons prélevé quelques millilitres de dispersion dans un tube à hémolyse, puis ajouté quelques gouttes de Nafion® afin de mieux pouvoir discerner les nanotubes individuellement au microscope (on évite ainsi la formation d'amas trop gros).

Après avoir agité vigoureusement et nous être assuré à l'œil que la dispersion était stable et ne comportait pas d'amas de nanotubes, nous répandons une goutte de dispersion sur un substrat de verre propre. Nous inclinons le substrat de sorte que la goutte s'étale à peu près uniformément et nous laissons l'isopropanol s'évaporer. Nous pouvons ensuite observer le substrat au microscope optique, suffisant pour des nanotubes de taille supérieure à 1  $\mu\text{m}$  (Figure 31). Nous analysons la taille des objets observés sur plusieurs clichés (4 en général). Afin d'éviter toute discrimination (il est plus tentant de mesurer des nanotubes de grande taille car ils sont plus visibles), nous tirons au sort les coordonnées d'un point sur le cliché et nous mesurons le nanotube le plus proche de ce point tout en évitant les redites. Il peut arriver que deux points différents tirés au sort soient proches du même nanotube, nous prenons dans ce cas le second nanotube le plus proche. Une centaine de mesures par cliché sont prises.

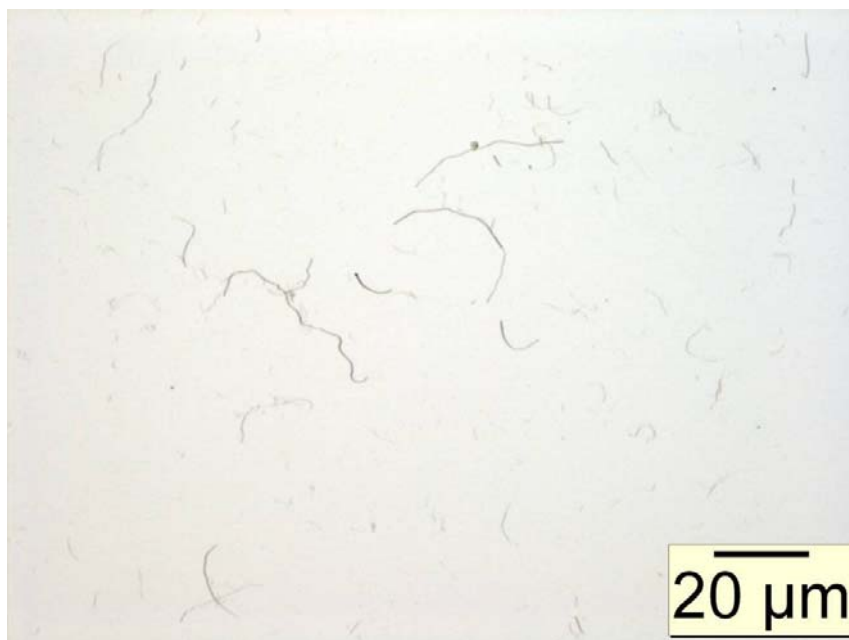


Figure 31 – Vue au microscope optique d'une goutte de dispersion de nanotubes avec Nafion® déposée sur du verre pour comptage et répartition en taille des nanotubes.

Nous obtenons alors une distribution de nanotubes que nous rangeons par taille. La taille moyenne des nanotubes diminue avec le temps de traitement, plus rapidement avec la sonde qu'avec le bac (Figure 32).

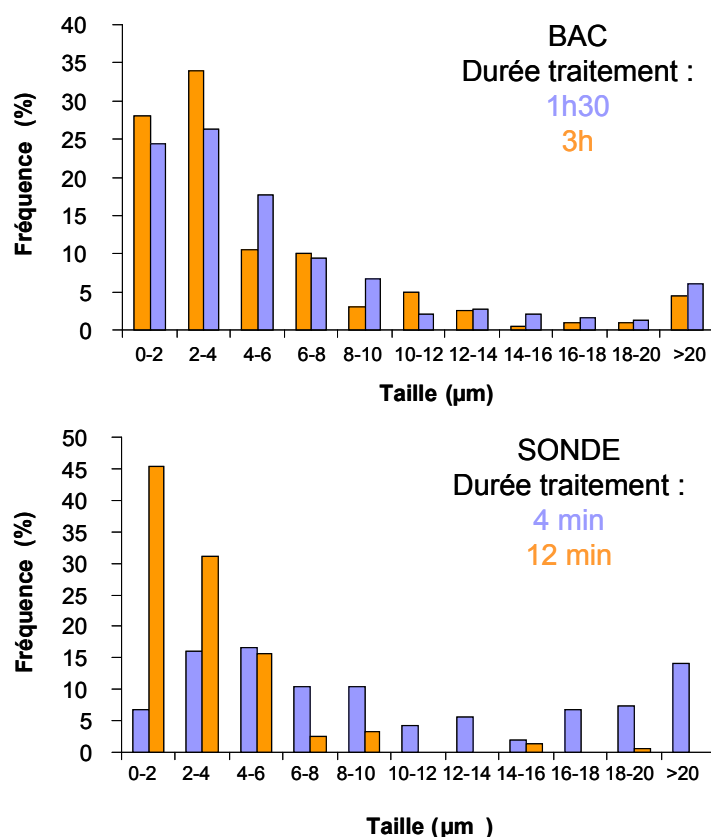


Figure 32 - Histogrammes de répartition de taille des nanotubes après traitement aux ultrasons : bac en haut - tailles moyennes 7,1 µm après 1h30 et 5,6 µm après 3h ; sonde en bas - tailles moyennes 11 µm après 4 min et 3 µm après 12 min.

Il convient de donner les **limites** de cette étude :

- Les objets de petite taille ( $<1\ \mu\text{m}$ ) peuvent n'être pas pris en compte car trop petits ou de forme inadéquate aux grossissements optiques (nous recherchons principalement les objets de forme allongée). Des objets qui ne sont pas des nanotubes (pollutions, particules de catalyseur de croissance des nanotubes) peuvent aussi être comptés. Le graphe de répartition pour des tailles comprises entre 0 et  $2\ \mu\text{m}$  est donc probablement moins digne de confiance que pour les tailles supérieures.
- D'autre part, malgré l'ajout de Nafion®, les nanotubes peuvent tout de même s'agglomérer légèrement pendant le séchage de la goutte, ce qui gêne les mesures. Nous choisissons principalement les clichés ne montrant pas ou très peu d'agrégation et il pourrait y avoir ici une discrimination (les nanotubes longs s'agréant plus facilement entre eux).

Malgré cela, les résultats présentés ici sont cohérents : nous avons noté une diminution de la taille moyenne des nanotubes, et une modification de la répartition de taille des objets après traitement aux ultrasons. Nous avons aussi pu déterminer les ordres de grandeur de temps de traitement qui donnent des tailles moyennes similaires pour les deux dispositifs utilisés : 1h de traitement au bac pour 1 L de dispersion (sweep, 90 % de la puissance maxi, 25 kHz), et 5 minutes de sonde pour 50 mL de dispersion (30 % de la puissance maxi). Les traitements au bac sur des volumes du même ordre de grandeur (250 mL à 1 L) sur des temps adaptés en conséquence (50 minutes à 1h30) donnent des tailles moyennes toujours comprises entre 7 et  $10\ \mu\text{m}$ . L'état de ces dispersions « à l'œil » (taille des agrégats de nanotube, temps de sédimentation) est sensiblement identique.

## **II.II. Associations en voie liquide de nanoparticules de platine enrobées et de nanotubes de carbone : procédé et obtention d'une couverture maximale des nanotubes**

### **II.II.1. Recherche de la couverture maximale des nanotubes**

#### *II.II.1.1. Calcul des quantités relatives de nano-objets nécessaires*

Nous rappelons que nous souhaitons dans un premier temps réaliser des composites nanoparticules de platine/nanotubes de carbone constitués d'une **monocouche de nanoparticules** (NP) à la surface des nanotubes (NT). Avant toute chose, il faut définir la masse de platine correspondant à cette situation par rapport à une masse donnée de nanotubes. Il faut donc comparer la surface spécifique moyenne des nanotubes de carbone ( $a = 50\ \text{m}^2/\text{g}$  mesurée par BET) et l'aire spécifique  $A_s$  (projetée) occupée par une nanoparticule avec sa couronne supposée sphérique de  $d = 2,5\ \text{nm}$  de diamètre (cœur de  $2,0\ \text{nm}$  + enrobage), soit :

$$A_s = \pi \frac{d^2}{4} \frac{N_A}{M(d)}$$

$M(d)$  est la masse molaire de la nanoparticule (~ 64 kg/mol pour Pt-1, 70 kg/mol pour Pt-2), elle dépend de son diamètre. Nous obtenons :

$$A_s = 46 \text{ m}^2/\text{g}.$$

Cette valeur est en fait la vérification par le calcul de celle que donnent expérimentalement les films de Langmuir de nanoparticules (sans acide gras) à la surface de l'eau. A une tension de surface de 6 mN/m, des valeurs de 47 et 60 m<sup>2</sup>/g de nanoparticules sont obtenues respectivement pour Pt-1 et Pt-2. Théoriquement donc, le **rapport massique nanoparticules/nanotubes** (NP/NT) nécessaire à l'obtention d'une monocouche de nanoparticules de platine sur les nanotubes est **très proche de 1** puisque les surfaces spécifiques sont proches.

### *II.II.1.2. Méthode retenue pour réaliser des associations avec couverture maximale des nanotubes*

L'association des particules de platine aux nanotubes de carbone a ensuite été réalisée en accord avec ces calculs. Il a été supposé que la couronne organique entourant les particules de platine pouvait servir à faciliter l'adsorption de ces dernières sur les nanotubes, dans certaines conditions, par rapport à des particules identiques qui seraient dépourvues de couronne.

Le principe de notre procédé est de **gouverner l'adsorption des nanoparticules sur les nanotubes par l'insolubilité des nanoparticules de platine dans un mélange de solvants contenant des nanotubes**. Ce mélange de solvant doit être choisi convenablement de sorte à ne pas trop favoriser l'agrégation des nanoparticules entre elles. Ainsi, lors d'expériences précédant ce travail, un essai d'association avec une dispersion de nanotubes dans l'eau à 1 g/L et de nanoparticules Pt-1 (dans le DMSO) s'est révélé infructueux. En revanche, une association similaire utilisant l'isopropanol comme solvant pour la dispersion des nanotubes (concentration en NT 40 g/L) a conduit à de bons résultats (Figure 33). Nous avons relié ce fait à la différence de stabilité des nanoparticules Pt-1 dans un mélange DMSO/eau par rapport à un mélange DMSO/isopropanol : nous avons pu constater que la précipitation était nettement plus lente dans le second que dans le premier cas. Nous ferons ainsi l'hypothèse que l'adsorption des nanoparticules est favorisée par l'utilisation d'un mélange de solvants dans lequel les nanoparticules ne sont pas solubles, mais aussi dans lequel leur **précipitation est relativement lente**. Les expériences évoquées ci-dessus ont permis de sélectionner l'isopropanol plutôt que l'eau.

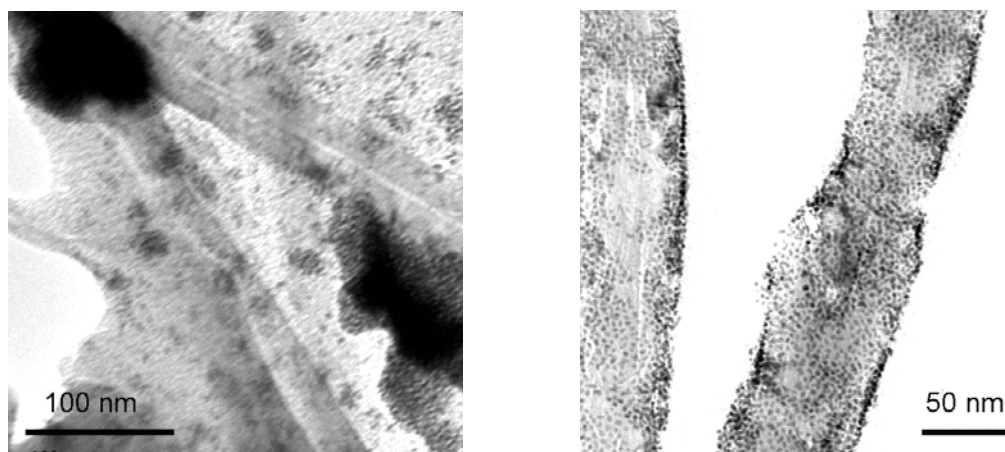


Figure 33 – Comparaison au microscope électronique à transmission (MET) d'associations NP Pt-1/NT dans l'eau (à gauche – rapport DMSO/eau = 2/3 en volume) et dans l'isopropanol (à droite – rapport DMSO/isopropanol = 2/5). Du Nafion® a été ajouté dans les deux cas après l'adsorption des nanoparticules sur les nanotubes. A gauche, des agrégats de nanoparticules de 100 nm sont présents. A droite, une monocouche quasi-complète de nanoparticules est formée.

Il est intéressant de **vérifier l'influence de l'insolubilité** des nanoparticules dans le mélange de solvants sur la réussite de l'association, par comparaison avec la littérature citée qui n'utilise qu'un seul solvant<sup>77</sup>. Nous avons donc comparé deux expériences avec des nanoparticules Pt-1 (solubles dans le DMSO). Nous préparons deux dispersions de nanotubes de carbone à 20 mg/L, l'une dans le DMSO, l'autre dans l'isopropanol, maintenues sous agitation. Nous ajoutons à ces dispersions un volume de solution de nanoparticules Pt-1 en quantité calculée pour réaliser la couverture maximale des nanotubes. Dans l'un des cas l'ensemble du procédé se passe alors dans un solvant unique, qui est le DMSO, solvant des nanoparticules. Après plusieurs jours sous agitation nous prélevons un volume donné de chaque milieu et nous l'introduisons dans un tube à hémolyse. Nous constatons une agglomération rapide des nanotubes puis ces derniers décantent totalement. Rappelons que les solutions de nanoparticules de platine sont visiblement colorées en brun-jaune aux concentrations utilisées dans le mélange. L'absence ou la présence de coloration due aux nanoparticules dans la partie supérieure des tubes après décantation des nanotubes (le surnageant) nous renseigne sur la terminaison du processus d'association. Dans le tube contenant l'association réalisée dans le DMSO seul, une coloration brun-jaune est visible, signe de la présence de nanoparticules, alors que le surnageant est incolore dans le cas du mélange de solvants (Figure 34). Notre procédé tire donc bien profit de l'insolubilité des nanoparticules de platine dans le mélange de solvants constitué lors de l'ajout des nanoparticules à la dispersion des nanotubes.

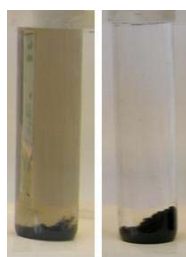


Figure 34 - Coloration résiduelle du surnageant d'une association NP Pt-1/NT réalisée avec le DMSO comme unique solvant (à gauche) - comparaison avec une association réalisée dans des conditions identiques avec une dispersion de nanotubes dans l'isopropanol (à droite).



Ensuite, en observant au microscope électronique à transmission (MET) l'association réalisée avec le mélange de solvants, nous avons vérifié la formation d'une monocouche quasi complète de nanoparticules sur les nanotubes, conformément à nos attentes (Figure 35). A plus faible grossissement (Figure 35 droite) nous ne distinguons pas d'agrégats de nanoparticules de taille importante ( $>100$  nm). De rares taches foncées et arrondies correspondent tout de même à des agrégats de taille 20-50 nm. La comparaison de la couverture des nanotubes (Figure 35) avec le cas de l'association réalisée dans le DMSO uniquement est très parlante : dans ce dernier cas, les nanotubes sont presque nus et des nanoparticules non déposées sont visibles à côté de ceux-ci (Figure 36). Ceci montre l'efficacité de notre protocole pour la réalisation de l'adsorption des nanoparticules par les nanotubes.

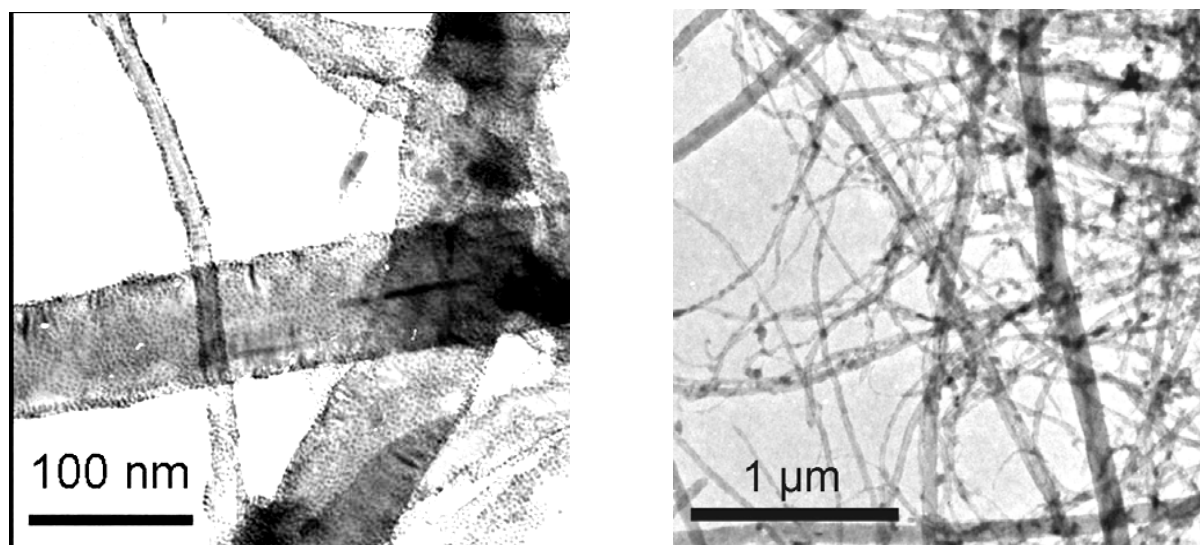


Figure 35 - Cliché MET d'une association NP Pt-1 / NT (1/1) réalisée avec un mélange de solvants (DMSO-isopropanol) montrant le dépôt d'une monocouche de nanoparticules à la surface des nanotubes (à gauche). A droite, cliché à plus faible grossissement montrant l'absence d'agrégats de nanoparticules de grande taille.

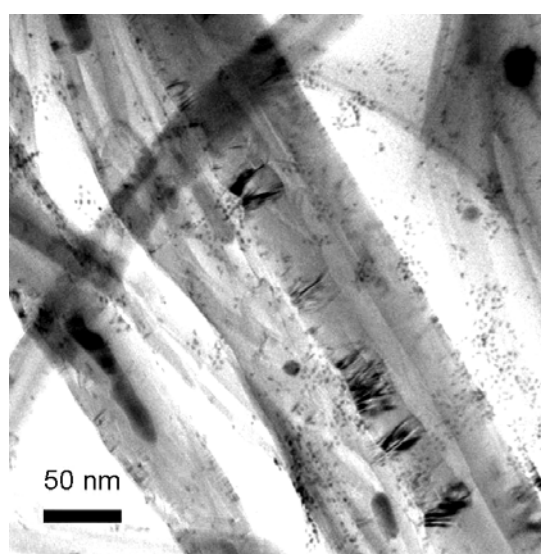


Figure 36 - Cliché MET d'une association NP Pt-1 / NT (1/1) réalisée avec le DMSO comme seul solvant.

Ces considérations prises en compte, nous avons établi le procédé suivant pour obtenir une monocouche de nanoparticules sur les nanotubes comme ci-dessus, en s'inspirant des travaux précédant celui-ci (vus en Figure 33) :

- Nous disposons de **nanoparticules de platine Pt-1** synthétisées au laboratoire, solubles dans le DMSO, et de **nanotubes de carbone** de longueur connue, de distribution de diamètres connue également, de pureté convenable ( $\text{Fe} \leq 5,5 \%$ ) ;
- **Nous dispersons les nanotubes dans l'isopropanol** en concentration faible pour éviter leur enchevêtrement trop important (**20 mg/L** tout au long de ce travail) par un traitement adéquat aux **ultrasons** ;
- **Nous ajoutons les nanoparticules de platine**, le tout sous **agitation**, le ratio solvant des particules / isopropanol étant toujours fixé à 1/25 et les nanoparticules étant introduites en masse égale à celle des nanotubes pour avoir une **monocouche de nanoparticules** à leur surface (**NP/NT=1**). Le rapport de solvants 1/25 est choisi de façon à négliger l'influence du solvant d'origine des nanoparticules.

Nous étudierons également le cas de nanoparticules Pt-2, solubles dans le dichlorométhane.

## II.II.2. Caractérisation du processus d'association

### II.II.2.1. Spectroscopie UV/visible

Pour étudier notre procédé nous avons voulu **profiter de la coloration visible des solutions de nanoparticules** Pt-1 et Pt-2 pour quantifier son avancée par spectroscopie UV-visible. Nous avons d'abord établi les spectres UV-visible de solutions de nanoparticules et de dispersions de nanotubes de carbone seuls. Puis, lorsque nous effectuons nos mélanges nanoparticules / nanotubes, nous avons essayé de nous affranchir de la présence des nanotubes. Deux protocoles ont été évalués :

- **Protocole par sédimentation** : lorsque nous prélevons dans un tube une partie du milieu et que nous le laissons décanter, les nanotubes (et les nanoparticules adsorbées sur ceux-ci ou agrégées entre elles) décantent assez vite au fond. Nous pouvons alors observer à l'œil nu la coloration résiduelle du surnageant comme sur la Figure 34 puis la mesurer avec un spectrophotomètre.
- **Protocole par filtration** : lorsque nous filtrons une partie du milieu à travers un filtre approprié, les nanotubes (et les nanoparticules adsorbées ou formant éventuellement de gros agrégats) sont retenus par le filtre et nous pouvons analyser de la même manière le filtrat pour mesurer ce qu'il reste de nanoparticules non associées en suspension.

Des détails sur l'appareillage et les méthodes de mesures de spectroscopie UV-visible sont situées en Annexe 5.

### Etude spectroscopique des nanoparticules de platine

L'absorbance des nanoparticules est mesurable dans l'UV-visible, depuis des concentrations d'environ 0,5  $\mu\text{g/mL}$  jusqu'à 250  $\mu\text{g/mL}$  environ, valeur au-dessus de laquelle le spectrophotomètre sature dans l'UV. Compte tenu de la masse molaire approximative des nanoparticules Pt-1 et Pt-2 (~60-70 kg/mol), cela représente des concentrations molaires très faibles entre  $10^{-9}$  et  $4 \cdot 10^{-6}$  mol/L. L'allure typique de

spectres de nanoparticules Pt-1 et de Pt-2 montre un continuum d'absorption dans le visible et la présence de pics assez larges dans l'UV vers 280 nm (Figure 37). Il s'agirait d'un pic du type **plasmons de surface**<sup>81</sup>. Nous constatons la similitude des spectres obtenus pour les deux types de nanoparticules. Nous n'avons pas cherché à creuser les petites différences visibles : pic légèrement décalé et plus large ainsi qu'une absorbance plus faible aux grandes longueurs d'onde pour Pt-1. Elles pourraient être dues à la dépendance du pic de plasmons en fonction de l'environnement diélectrique de la nanoparticule (ici, couronne et/ou solvant)<sup>82</sup>. L'absorbance a été étudiée en fonction de la concentration pour les deux types de nanoparticules et à différentes longueurs d'onde. Il apparaît que les solutions de nanoparticules de platine suivent une loi de type Beer-Lambert, par exemple aux longueurs d'onde 400 et 600 nm (Figure 38). Nous déduisons de ces courbes les coefficients d'extinction massique et molaire des nanoparticules (Tableau 4).

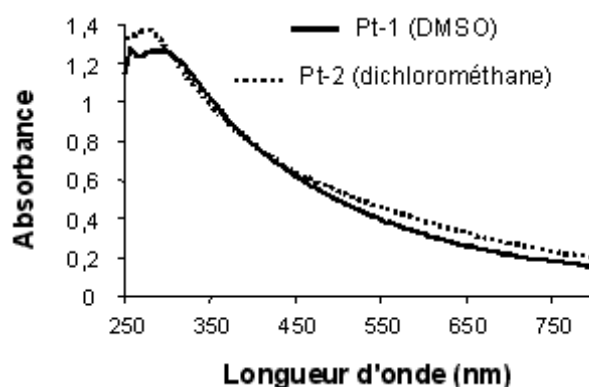


Figure 37 - Spectres UV-visible de nanoparticules Pt-1 et Pt-2 à concentrations égales (50 µg/mL).

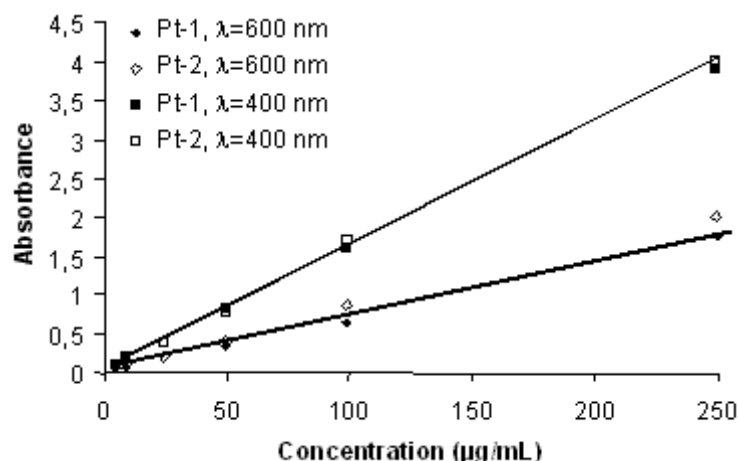


Figure 38 - Absorbance en fonction de la concentration à deux longueurs d'onde pour des nanoparticules Pt-1 et Pt-2.

	$\epsilon_{\text{mass}} (400 \text{ nm})$ $\text{g}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$	$\epsilon_{\text{mass}} (600 \text{ nm})$ $\text{g}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$	$\epsilon_{\text{mol}} (400 \text{ nm})$ $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$	$\epsilon_{\text{mol}} (600 \text{ nm})$ $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$
Pt-1	15,6	8,0	$1,0 \cdot 10^6$	$5,2 \cdot 10^5$
Pt-2	16,1	6,9	$1,1 \cdot 10^6$	$4,8 \cdot 10^5$

Tableau 4 - Coefficients d'extinction massique  $\epsilon_{\text{mass}}$  et molaire  $\epsilon_{\text{mol}}$  pour les nanoparticules Pt-1 et Pt-2 à 400 et 600 nm.

Nous avons étudié la stabilité des nanoparticules dans un mélange DMSO/isopropanol (proportions 1/25 en volume) en mesurant l'absorbance à 400 nm en fonction du temps (Figure 39). Nous constatons une très lente décroissance de l'absorbance sur un peu moins de 3 heures d'expérience, qui serait à relier avec l'agglomération et la précipitation progressive des nanoparticules. Ce résultat sera à comparer avec la stabilité des dispersions de nanotubes, qui nous le verrons est beaucoup moins longue.

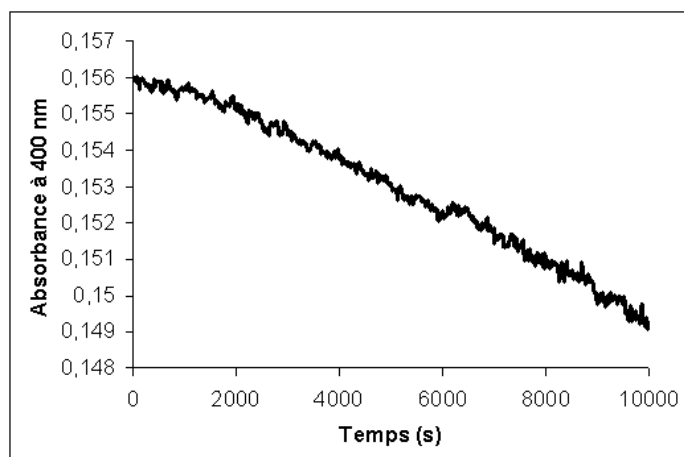


Figure 39 - Absorbance en fonction du temps d'un mélange de nanoparticules Pt-1 dans un mélange DMSO-isopropanol ; 1 volume de nanoparticules à 250 µg/mL mélangé à 25 volumes d'isopropanol.

### Etude spectroscopique des nanotubes de carbone

Nous avons réalisé des dispersions de nanotubes de concentration 0,8 mg/L dans l'isopropanol et rapidement étudié les spectres avant sédimentation visible. Les spectres réalisés successivement avec le même prélèvement sont d'allure semblable mais présentent des écarts significatifs qui peuvent être attribués à l'inhomogénéité microscopique du milieu (Figure 40).

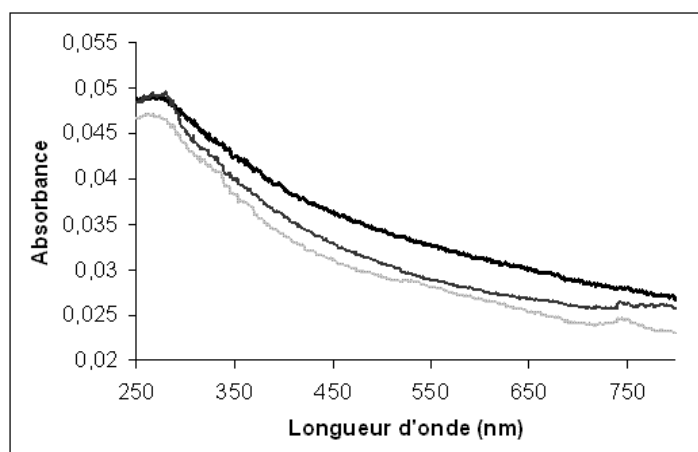


Figure 40 - Trois spectres obtenus successivement à partir de la même dispersion de nanotubes à 0,8 mg/L sans surfactant.

Il est possible de mener des études de dispersions de nanotubes stables sur plusieurs heures avec un surfactant (par exemple le Sodium Dodécyl Sulfate SDS, Figure 41). Le spectre montre un pic large centré sur 265 nm, qui serait attribué à la conjugaison des plans de graphène. Nous pouvons remarquer que l'allure des spectres avec ou sans surfactant est similaire. Les valeurs du coefficient d'extinction

massique que nous tirons des figures sont de l'ordre de  $50 \text{ g}^{-1}.\text{L}.\text{cm}^{-1}$  (respectivement 40) à 400 nm (resp. 600).

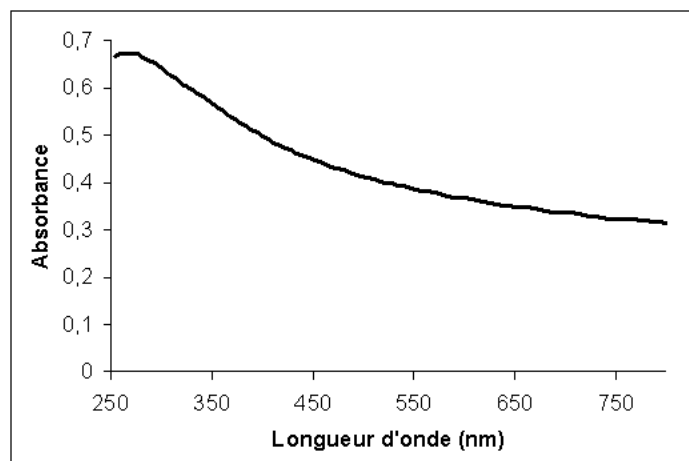


Figure 41 - Spectre UV-visible de nanotubes à 10 mg/L dans un mélange eau-SDS (Sodium Dodécyl-Sulfate) corrigé du signal du SDS.

Notons la similitude existant entre l'allure d'un spectre de nanotubes et celle d'un spectre de nanoparticules de platine : continuum d'absorption sur l'ensemble du domaine visible, pics dans l'UV très proches (280 nm pour les nanoparticules, 265 nm pour les nanotubes) et très larges. Nous voyons dans la suite que nous sommes quasiment affranchis de la présence des nanotubes dans l'étude de spectroscopie par les deux protocoles de sédimentation et de filtration.

### Etudes spectroscopiques du processus d'association NP/NT=1

#### • Protocole par sédimentation des nanotubes

Nous avons d'abord cherché à caractériser l'avancement du processus d'adsorption des nanoparticules par sédimentation des nanotubes. Dès que l'agitation est arrêtée ceux-ci s'agglomèrent puis sédimentent ; un cas de sédimentation relativement lente avec nanotubes initialement très dispersés dans l'isopropanol (traitement ultrasonore de 3 h au bac, Figure 42) montre les différentes étapes de la sédimentation : regroupement des nanotubes en pelotes qui grossissent, puis la sédimentation est observée au bout de quelques heures et laisse un surnageant limpide. Comme nous l'avons vu (Figure 39), les nanoparticules restent beaucoup plus longtemps en suspension, ce qui permet de mesurer la concentration restante de particules dans le surnageant. Qualitativement au bout de 30 minutes à 1h des observations de coloration sont possibles, pour l'étude des associations nanoparticules / nanotubes. Le graphe ci-dessous montre les spectres d'absorbance des surnageants d'association de rapports massiques Pt-1/NT de 1/1 après 4 jours sous agitation dans les mêmes conditions (Figure 43). Nous constatons bien le **faible résidu de nanoparticules** dans le surnageant, le mélange ayant été laissé au repos pendant 6 h. Tout ceci indique bien que **les nanoparticules ont adhéré aux nanotubes et/ou se sont agrégées entre elles puis ont précipité**. Les résultats de spectroscopie obtenus doivent être couplés avec une **étude microscopique de la dispersion**, pour évaluer la part de nanoparticules adsorbées, la part de nanoparticules agrégées et la part de nanoparticules « libres ».

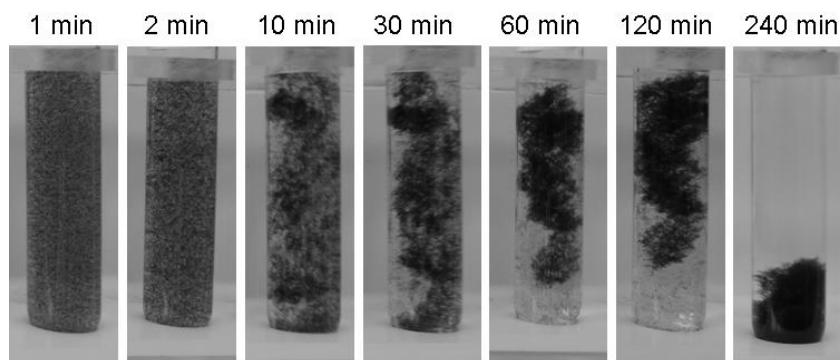


Figure 42 - Sédimentation des nanotubes après agitation manuelle d'une dispersion dans un tube à essai (temps indiqué = temps après agitation).

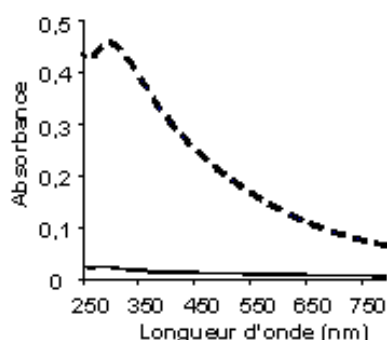


Figure 43 - Spectre UV-visible de surnageant d'association NP Pt-1/NT 1/1, après 4 jours d'agitation puis sédimentation des nanotubes (en trait plein) comparé au spectre de nanoparticules dans un mélange DMSO/isopropanol correspondant au « surnageant à l'instant initial de l'association » (en tirets).

#### • Protocole par filtration des nanotubes

Pour mesurer plus précisément le **temps nécessaire à l'adsorption** des nanoparticules nous avons mis au point un protocole de suivi par filtration sur un filtre en PTFE Millipore® (Figure 44). En effet, nous avons constaté que certaines de nos associations semblaient mettre plus de temps que d'autres à se faire (surnageants encore teintés à l'œil après plusieurs jours sous agitation). Nous utilisons un appareillage de filtration simple, constitué d'un tube en verre fixé sur un erlenmeyer disposant d'une sortie pour trompe à vide (Figure 45). Le filtre en PTFE est posé sur une grille métallique à porosités larges, et une étanchéité est assurée par un joint en PTFE. Le tout est maintenu par une pince.

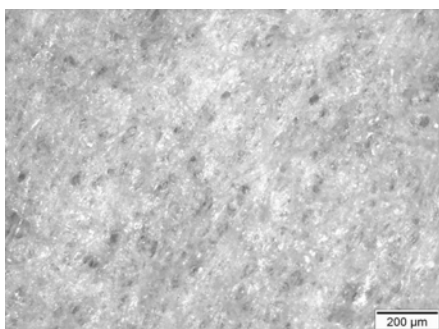


Figure 44 - Vue au microscope optique du filtre Millipore® - La taille des pores donnée par le fabricant est 10 μm.



Figure 45 - Appareillage de filtration utilisé.

Nous vérifions que la filtration de nanotubes seuls à 20 mg/L sur un tel matériau ne donne pas d'absorbance significative dans le filtrat (Figure 46). Par ailleurs, nous vérifions également qu'une quantité suffisante de nanoparticules traverse le filtre. Nous pouvons voir ici que de la matière est détectée dans le filtrat de nanotubes seuls (le spectre est caractéristique des nanotubes), mais que cela ne représente que 5 % environ de l'absorbance d'un filtrat de nanoparticules seules (à 400 nm), ce qui est cohérent avec un dépôt quasi-total des nanotubes sur le filtre. Il faut également vérifier si la couche de nanotubes, en se déposant, conduit à bloquer le passage des nanoparticules. Pour ce faire, nous avons filtré une couche de nanotubes seuls (10 mL), par-dessus laquelle nous filtrons ensuite des nanoparticules seules. Ici, pour des nanoparticules à 50  $\mu\text{g/mL}$  nous voyons que la couche de nanotubes n'a retenu que 17 % des nanoparticules d'après les valeurs d'absorbance à 400 nm. Il vaudrait donc mieux mener cette étude avec de petits volumes filtrés sous peine de voir encore plus de particules retenues. Nous fixons donc à 10 mL ce volume et il apparaît que la méthode est viable pour suivre la cinétique. Pour faire la part entre agrégation et adsorption il faut encore observer les clichés MET des associations (voir ci-après).

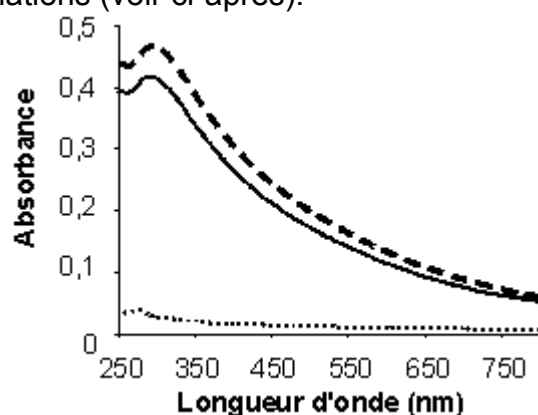


Figure 46 - Absorbance de filtrat de nanotubes en concentration initiale 20 mg/L (pointillés) et de filtrat de nanoparticules (trait plein) comparé à l'absorbance initiale de nanoparticules à 50  $\mu\text{g/mL}$  (tirets).

Des mesures de masse de solide retenu sur le filtre peuvent ensuite venir compléter cette étude. Le filtre étant pesé seul avant la filtration, nous pouvons le peser à nouveau après la filtration et connaître par différence la masse déposée. Les pesées sont réalisées au moyen d'une balance Sartorius CP225D de  $\pm 0,01$  mg de précision. Nous constatons que les masses filtrées augmentent avec le temps (Tableau 5). En supposant que les nanotubes sont filtrés quasiment à 100 %, nous déduisons que l'augmentation de masse est due à la fixation des nanoparticules sur les nanotubes.

Tableau 5 - Masses filtrées en fonction du temps pour 2 expériences identiques d'associations NP Pt-1 / NT 1/1.

	Dépôt de NT seuls	Après 48 h	Après 144 h	Après 216 h	$\infty$
<b>Exp. 1</b>	0,20 mg	0,25 mg	0,27 mg	0,31 mg	0,35 mg
<b>Exp. 2</b>	0,20 mg	0,24 mg	0,26 mg	0,30 mg	0,37 mg

### II.II.2.2. Observations microscopiques

La microscopie électronique à transmission a été utilisée précédemment (II.II.1.2 p.50) pour montrer la couverture des nanotubes par les nanoparticules une fois le processus visuellement terminé. Nous avons également pu utiliser le MET pour

vérifier la **fixation progressive des nanoparticules sur les nanotubes**. Sur des clichés typiques (Figure 47), nous voyons d'abord les nanoparticules isolées ou regroupées entre elles mais détachées des nanotubes (après 2 jours). Puis la couverture des nanotubes augmente et nous constatons moins de nanoparticules isolées ou regroupées (après 6 jours).

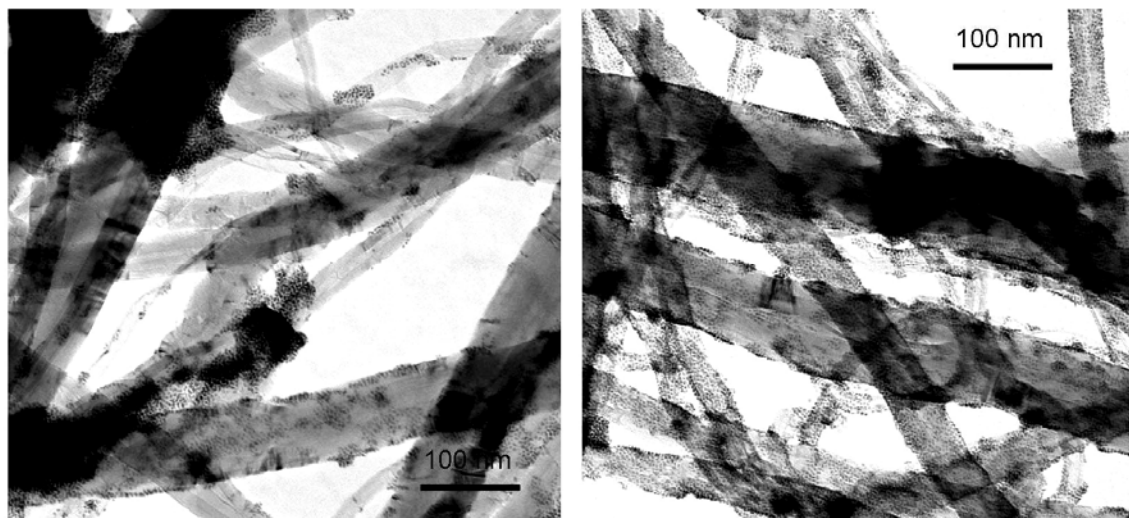


Figure 47 - Clichés de microscopie d'une association NP Pt-1 / NT 1/1 2 jours (gauche) et 6 jours (droite) après le début du mélange.

Le microscope électronique à balayage (MEB) a été utilisé pour étudier les associations après leur filtration et leur rinçage. Pour réaliser ces observations nous avons filtré les associations sur un support conducteur poreux. Un rinçage à l'éthanol est réalisé à même le dispositif de filtration, puis le filtre est sorti et séché à l'air ambiant. Les images du composite filtré, rincé et séché obtenues à fort grossissement montrent une répartition des nanoparticules à la surface des nanotubes analogue à celle obtenue au MET (Figure 48). Le rinçage n'a donc **pas décroché de nanoparticules**, qui sont donc assez fortement adsorbées aux nanotubes. La résolution moins bonne du MEB fait qu'il lui a été préféré le MET pour les caractérisations de couverture des nanotubes.

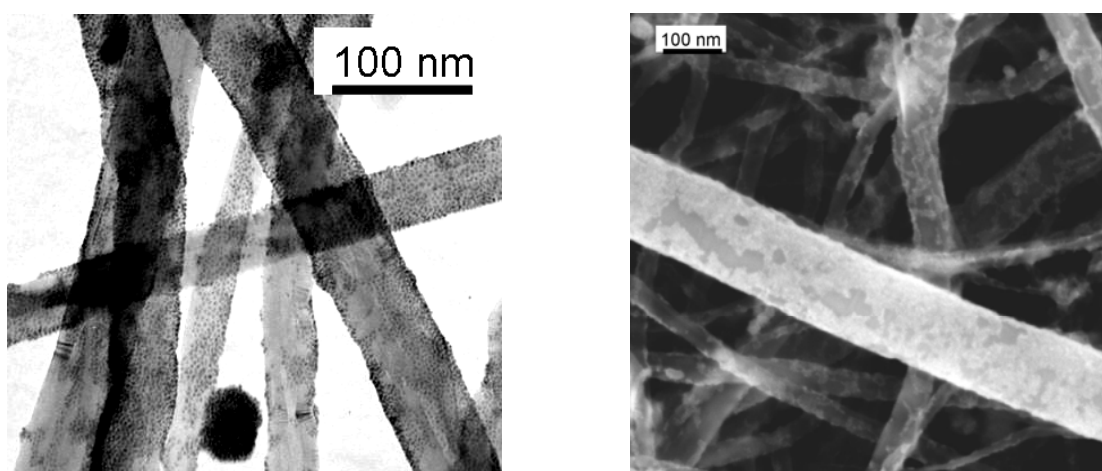


Figure 48 - Comparaison MET (à gauche) / MEB (à droite) pour une même association NP Pt-1 / NT 1/1.



## II.II.3. Etude expérimentale de quelques paramètres influant sur les associations NP/NT=1

Nous avons déjà parlé de l'influence du solvant choisi sur l'adsorption des nanoparticules Pt-1 constaté lors de travaux précédents. D'autres paramètres pourraient nécessiter une investigation plus poussée pour comprendre l'agrégation des nanoparticules. Nous avons donc étudié les éléments suivants évoqués dans la première partie (I.IV.2.3), susceptibles de jouer un rôle dans l'adsorption ou l'agrégation des nanoparticules :

- **Température du milieu** : une température élevée diminuerait la probabilité d'adsorption (énergie d'agitation thermique plus élevée).
- **Agitation** : tout comme la température, l'agitation pourrait *a priori* fournir de l'énergie pour empêcher ou ralentir la fixation des particules à la surface des nanotubes. Mais elle augmente aussi les probabilités de rencontres entre objets.
- **Nature de la couronne organique** (donc des interactions de surface nanoparticules/nanotubes et interparticules) : longueur, nature « hydrophile » ou « hydrophobe » ; une couronne plus longue pourrait réduire la probabilité d'agrégation interparticules (stabilisation par effets stériques plus importante).

### II.II.3.1. Effet de variations de la température

Un des paramètres les plus importants qui influence la cinétique des phénomènes d'adsorption est la température. Qualitativement, si la contribution de l'agitation thermique à l'énergie cinétique des nanoparticules est trop importante, elles ne vont pas adhérer à la surface. Si cette contribution est trop faible, les particules auront peut-être tendance à s'adsorber plus mais aussi à s'agglomérer plus entre elles. Nous présentons ci-après les résultats de spectroscopie UV/visible de filtrats sur l'effet de la température sur la cinétique des associations Pt-1/NT. Les récipients contenant le mélange NP/NT ont été thermostatés à 15 et 30 °C respectivement sous agitation. Les spectres présentés (Figure 49) ont tous la même allure et indiquent bien la présence de nanoparticules dans les filtrats. Comme nous l'avons évoqué, il est difficile d'évaluer la part réelle due aux nanotubes dans ces filtrats aux temps longs (par exemple après 15 jours dans le cas 30 °C).

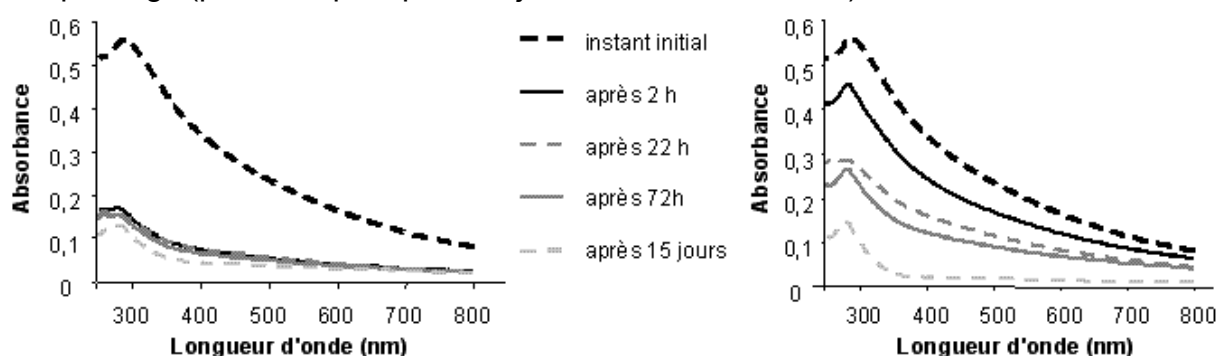


Figure 49 - Spectres d'absorbance à différents temps d'agitation pour deux associations NP Pt-1 / NT (1/1) thermostatées à 15°C (à gauche) et à 30°C (à droite).

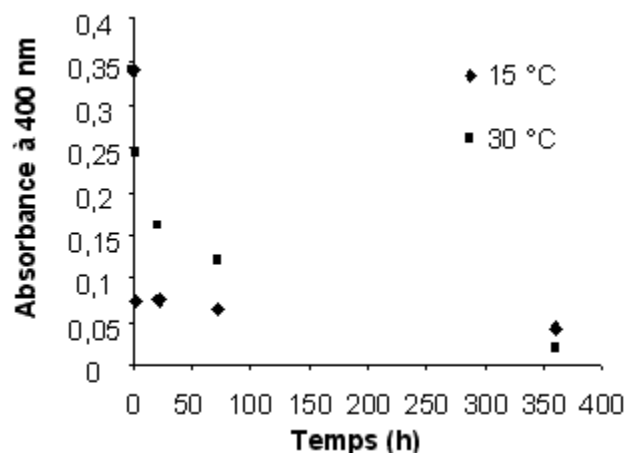


Figure 50 - Absorbance à 400 nm en fonction du temps pour les deux associations de la figure précédente.

Nous constatons ensuite que l'absorbance à 400 nm décroît beaucoup plus vite à basse température qu'à haute température (Figure 50). Les états finaux des associations (après 15 jours) ont été analysés au MET. La présence d'agrégats de nanoparticules à faible grossissement est visible dans les deux cas (Figure 51). Certains semblent de taille supérieure à  $500 \mu\text{m}$ . Cependant, la couverture des nanotubes par les nanoparticules est correctement réalisée. Il semblerait pourtant qu'elle soit moins bonne dans le cas d'associations faites à  $30^\circ\text{C}$  : des nanoparticules non déposées et des « trous » sans nanoparticules sur les nanotubes sont visibles. Nous pourrions en déduire que la proportion introduite de nanoparticules par rapport aux nanotubes est parfois un peu trop importante, puisque de l'aggrégation est visible dans tous les cas de façon plus ou moins flagrante. Cela est tout à fait possible compte tenue de l'incertitude liée au calcul de surface accessible des nanotubes (mesure BET à 20 % près).

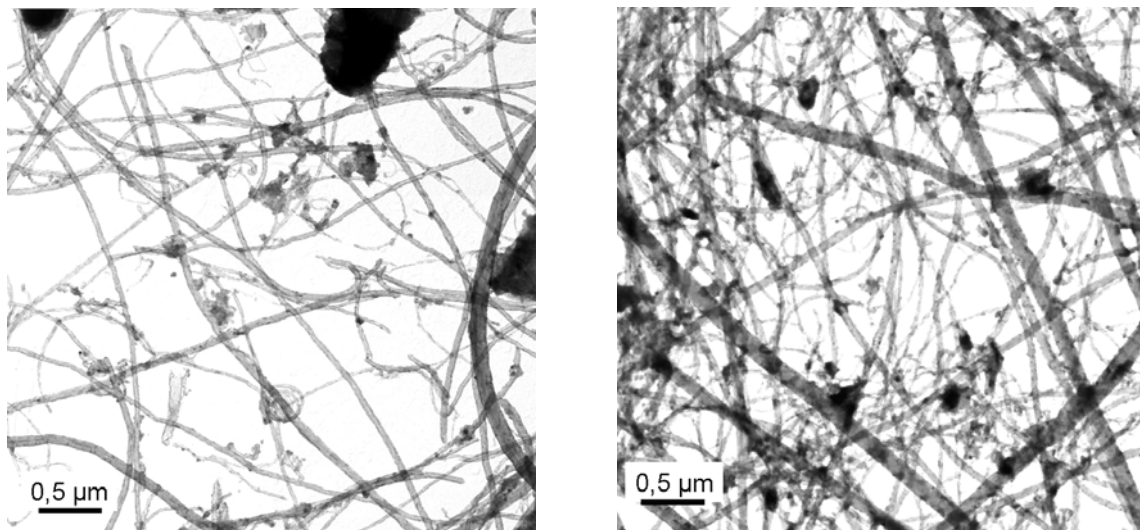


Figure 51 – Clichés MET d'associations Pt-1 / NT 1/1 thermostatées à  $15^\circ\text{C}$  (à gauche) et à  $30^\circ\text{C}$  (à droite) comparées à faible grossissement (8000x). De gros agrégats (en noir) sont visibles.

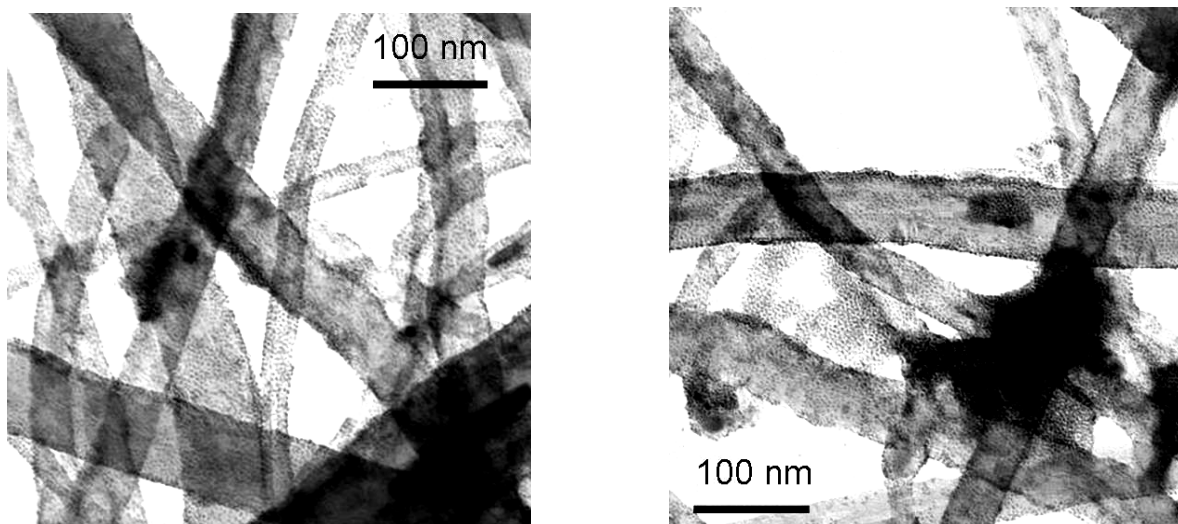


Figure 52 – Clichés MET d'associations Pt-1 / NT 1/1 thermostatées à 15°C (à gauche) et à 30°C (à droite) comparées au grossissement 45000x.

### II.II.3.2. Effets des conditions d'agitation

Nous avons parfois constaté des différences importantes de morphologie du composite et de cinétique du processus d'association que nous avons attribué à des différences de conditions d'agitation. Des clichés typiques sont présentés ci-dessous (Figure 53 et Figure 54). Dans un cas, la couverture des nanotubes est tout à fait conforme à notre attente ; dans l'autre, les nanoparticules forment des petits paquets entre elles et la couverture des nanotubes est relativement faible. Le terme « conditions d'agitation » recouvre différents paramètres dont une courte description est donnée ci-après.

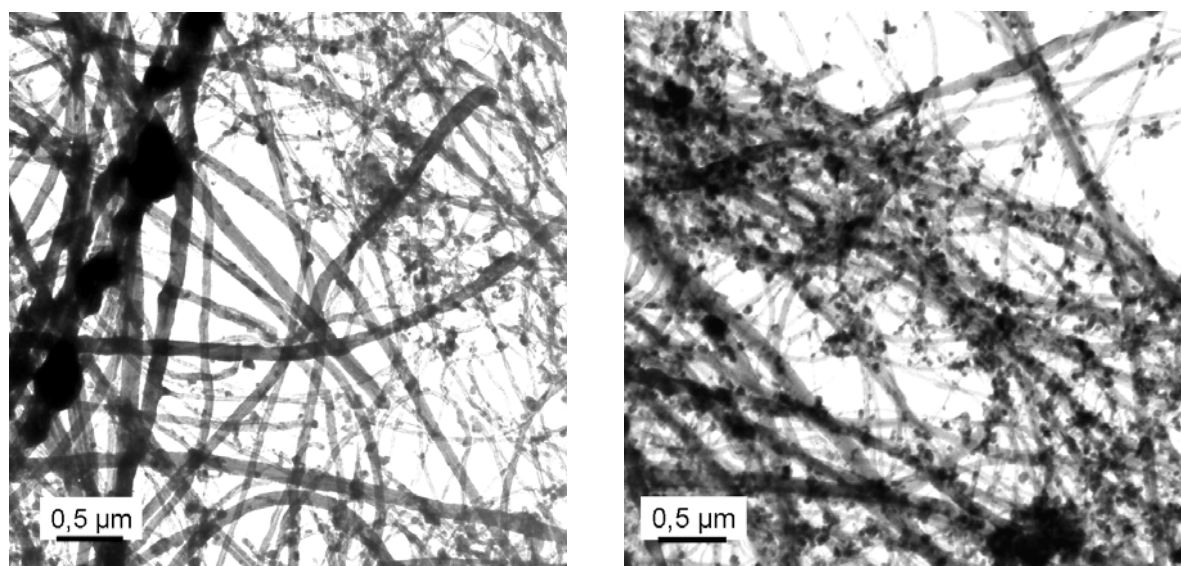


Figure 53 - Associations Pt-1 / NT 1/1 obtenues à température ambiante dans différentes conditions d'agitation (faible grossissement) – à droite beaucoup d'agrégats de ~50 nm sont visibles.

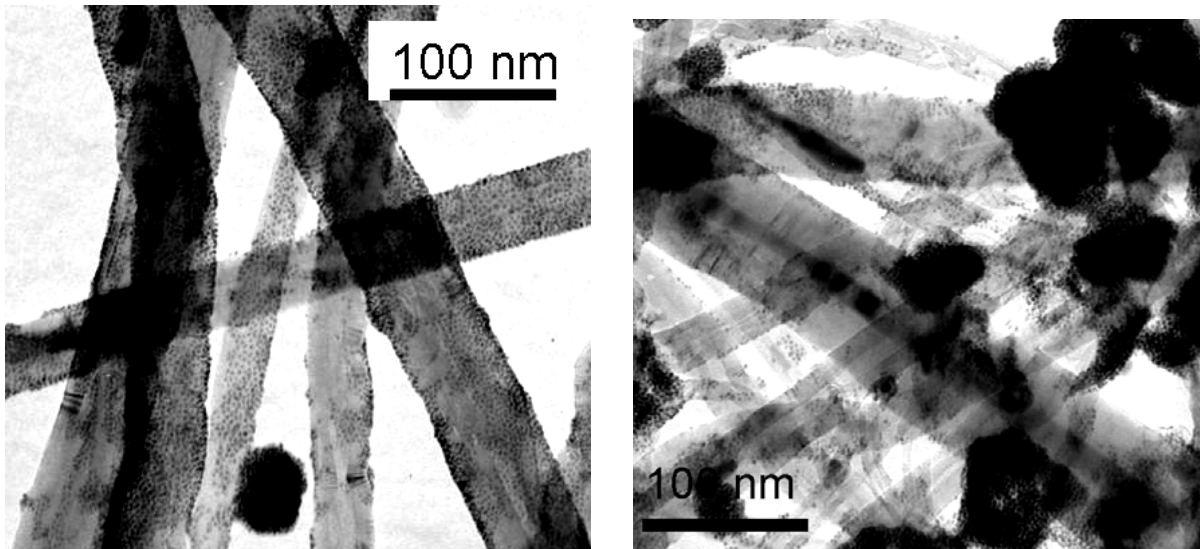


Figure 54 - Associations Pt-1 / NT 1/1 obtenues à température ambiante dans différentes conditions d'agitation (grossissement plus fort) – à droite : agrégats très présents (en noir) et couverture faible des nanotubes.

### **Vitesse de rotation du barreau magnétique**

La dispersion est maintenue sous agitation par un barreau magnétique. La rotation de ce barreau homogénéise le milieu et favorise les rencontres entre objets. Il apporte aussi de l'énergie qui pourrait défavoriser l'adsorption des nanoparticules par les nanotubes. Notons de plus que la vitesse d'agitation n'est pas mesurée de manière très précise : certains agitateurs utilisés mentionnent une vitesse relative (graduations de 0 à 12 par exemple), d'autres mentionnent la vitesse en tours par minute.

### **Agitateur**

Suivant la taille et la forme du barreau magnétique utilisé l'efficacité de l'agitation n'est pas la même à vitesse de rotation donnée.

### **Récipient utilisé**

Plus encore que la seule vitesse d'agitation, la connaissance du champ des vitesses dans le milieu permettrait de mieux appréhender ce qui s'y passe. Nous pouvons remarquer qu'à vitesse de rotation et type de barreau magnétique utilisé identiques, le champ des vitesses dû à l'agitation changera aussi à cause de la forme du récipient et du volume de liquide qu'il contient.

### **Conditions de l'ajout des nanoparticules**

Suivant la vitesse de l'ajout des nanoparticules, nous pourrions avoir des résultats différents. Différentes expériences sont désormais menées en effectuant l'ajout au goutte-à-goutte et donnent des résultats sensiblement identiques.

Ce qu'il faut retenir de ce court paragraphe est d'abord la possibilité de mener une étude approfondie de ces aspects. Ensuite nous avons souvent dû travailler avec des récipients et des agitateurs divers. Nous avons constaté que les associations réalisées étaient relativement tolérantes aux changements, à quelques exceptions près, dont un exemple a été donné ici. Nous n'avons pas dans ces cas pu dire plus précisément quel(s) phénomène(s) lié(s) à l'agitation avai(en)t pu provoquer ces différences (toutes choses égales par ailleurs). Enfin, la littérature sur le sujet est plutôt orientée vers les modélisations informatiques<sup>80</sup>.

### II.II.3.3. Effets de la couronne organique : Pt-1 / Pt-2

La troisième étude sur les associations NP/NT qui a été l'objet de notre attention est l'influence de la nature de la couronne organique. Précisons avant tout que nous avons mené des études qualitatives de cinétique du processus d'association de Pt-2 avec des nanotubes de carbone, et que la cinétique est sensiblement la même que pour Pt-1 dans des conditions fixées (au bout de quelques jours un surnageant du mélange de solvants contenant la dispersion de nanotubes et les nanoparticules est incolore).

#### Etude microscopique des associations Pt-1 et Pt-2 avec nanotubes de carbone

Nous nous sommes alors attaché à comparer par microscopie les allures des associations obtenues pour les deux couronnes, après des temps d'agitation identiques. Nous travaillons toujours dans les conditions théoriques de couverture maximale des nanotubes, c'est-à-dire en rapport massique 1/1. Nous présentons ci-dessous des résultats typiques d'expériences menées avec une même dispersion de nanotubes. Une partie de cette dispersion est mélangée avec des nanoparticules Pt-1, l'autre avec des nanoparticules Pt-2. La présence d'agglomérats de grande taille de nanoparticules et la répartition des nanoparticules sur les nanotubes ont été étudiées. Ainsi, à faible grossissement (Figure 55), nous constatons que les nanoparticules Pt-1 sont peut-être un peu plus agrégées que les nanoparticules Pt-2 (masses gris foncé quasi-sphériques, taille maximale ~100 nm). A grossissement plus fort (Figure 56), nous distinguons les nanoparticules à la surface des nanotubes. Les clichés pris montrent dans l'ensemble que la couverture des nanotubes par les nanoparticules est bonne et conforme à l'attente (presque totale). Ici nous pourrions aussi pointer une légère différence entre Pt-1 et Pt-2 : la couverture des nanotubes serait meilleure dans le cas de Pt-2, plus homogène : la présence de trous sans nanoparticules est un peu plus flagrante dans le cas de Pt-1 (à relier avec la proportion d'agrégats plus importante dans le cas de Pt-1).

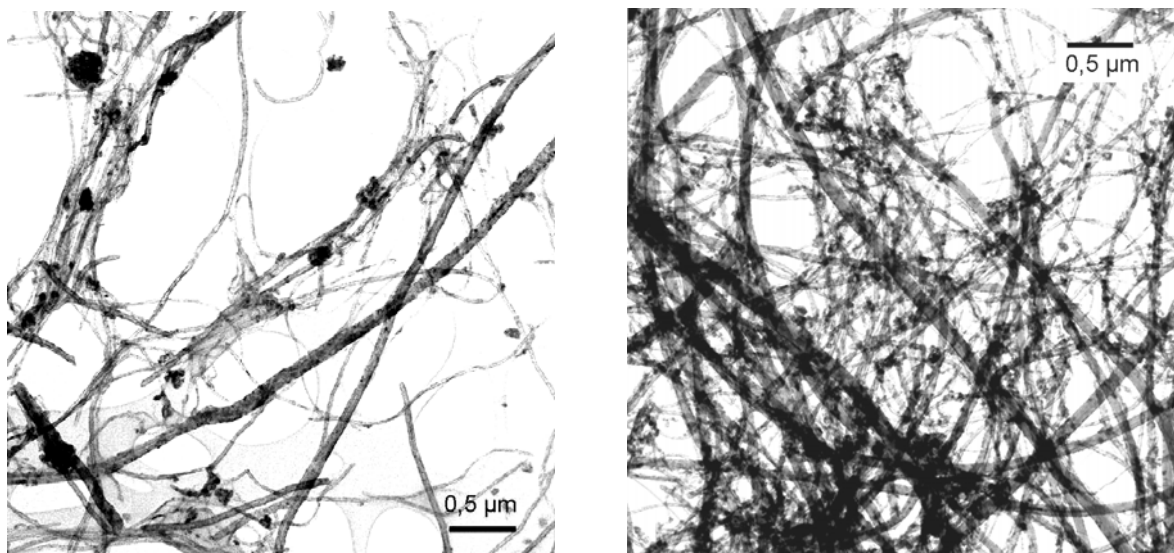


Figure 55 - Associations Pt-1 / NT 1/1 (à gauche) et Pt-2 / NT 1/1 (à droite) comparées à faible grossissement (8000x).

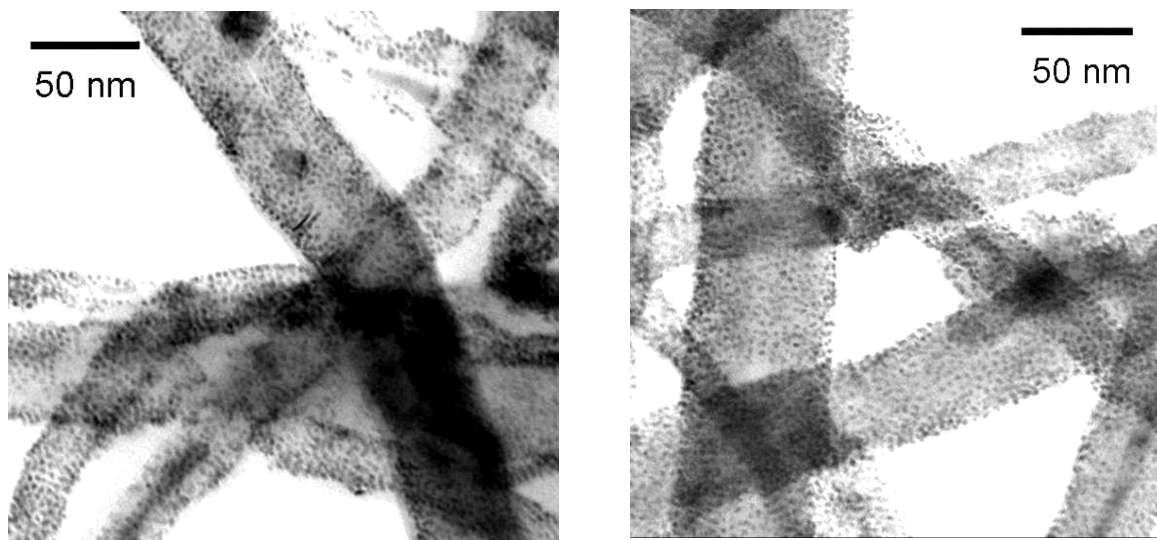


Figure 56 - Associations Pt-1 / NT 1/1 (à gauche) et Pt-2 / NT 1/1 (à droite) comparées à grossissement 45000x.

### Effet de la présence de nanoparticules Pt-1 et Pt-2 sur la sédimentation des nanotubes

Un des effets supposés de la couronne organique est de modifier les interactions entre nanoparticules. Nous avons souhaité vérifier ce fait par des observations de temps de sédimentation entre deux associations réalisées avec des couronnes organiques différentes (Pt-1 et Pt-2). L'étude a été réalisée de la même manière que pour des nanotubes de carbone seuls. Nous avons constaté dans les deux cas Pt-1 et Pt-2 des temps de sédimentation plus longs que pour des nanotubes seuls (Figure 42) : **la présence de nanoparticules enrobées à la surface des nanotubes améliore la stabilité des dispersions comme le ferait un surfactant**. Si nous comparons uniquement les tubes contenant Pt-1 et Pt-2, nous constatons que l'effet de la présence des nanoparticules est le même : il n'y a pas de différence très visible entre les tubes 1 minute et 1 heure après avoir agité, c'est-à-dire que les temps de sédimentation sont comparables. Les deux couronnes, différentes du point de vue de leur longueur et de leur conjugaison (délocalisation des électrons), n'occasionnent pas de comportements différents du composite NP/NT du point de vue de la sédimentation.

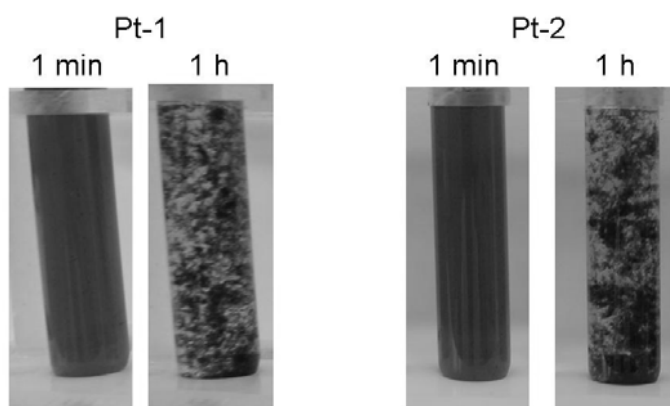


Figure 57 – Prélèvements d'associations Pt-1 / NT 1/1 (à gauche) et Pt-2 / NT 1/1 (à droite), 1 minute et une heure après agitation manuelle.

## II.II.4. Bilan sur l'étude des associations NP/NT=1

En conclusion sur cette partie, il convient de souligner la **bonne reproductibilité de l'obtention d'une monocouche** de nanoparticules (Pt-1 et Pt-2) sur les nanotubes de carbone. Les différences observées entre certaines expériences concernent parfois la cinétique du processus, sans toutefois jouer sur le résultat final obtenu (couverture quasi-totale des nanotubes). Certains cas extrêmes ont donné lieu à des résultats très différents mais la cause probable a été identifiée (conditions d'agitation). Toutefois, nous n'avons pas mis en évidence un phénomène physique unique à l'origine des différences observées. Il serait envisageable de pousser ces investigations plus loin avec quelques améliorations des méthodes développées ici.

## II.III. Associations en voie liquide de nanoparticules de platine enrobées et de nanotubes de carbone : contrôle de la couverture des nanotubes par le rapport massique NP/NT

Après avoir montré la faisabilité de la réalisation de monocouches de nanoparticules sur les nanotubes, il était crucial de savoir si nous pouvions de la même manière **contrôler la couverture des nanotubes dans le but de constituer des composites à rapport massique NP/NT connu**. Nous montrons ce que nous avons obtenu pour des nanoparticules Pt-1.

Le procédé reste semblable à ce qui a été établi pour obtenir la couverture maximale des nanotubes. Seulement, dans les expériences présentées ici, le rapport massique NP/NT a été varié d'un facteur 100 (de 1/1 à 1/100), en utilisant des solutions de nanoparticules de concentrations allant de 500 µg/mL jusqu'à des dilutions de 5 µg/mL. Lors du mélange avec la dispersion de nanotubes nous prélevons toujours 1 volume de telles solutions dans le DMSO pour 25 volumes de dispersion de nanotubes dans l'isopropanol.

### II.III.1. Contrôle du rapport NP/NT dans le composite et couverture des nanotubes : étude microscopique

Nous avons d'abord comparé la répartition des nanoparticules Pt-1 sur les nanotubes au MET, pour des rapports NP/NT de 1/100, 1/10, 1/5, 1/2 (le cas 1/1 ayant été déjà abordé). Sur les clichés MET ci-dessous, nous constatons l'absence d'agrégats de nanoparticules et la diminution de la couverture des nanotubes avec le rapport NP/NT décroissant. La présence de nanoparticules à la surface des nanotubes dans le cas du rapport NP/NT=1/100 est aussi attestée. Nous disposons dès lors de formulations de différents rapports massiques NP/NT. Pour l'instant nous ne pouvons juger de cela que de manière qualitative avec les clichés MET. Les caractérisations effectuées plus loin (II.III.2 p.67) viendront quantifier notre impression.

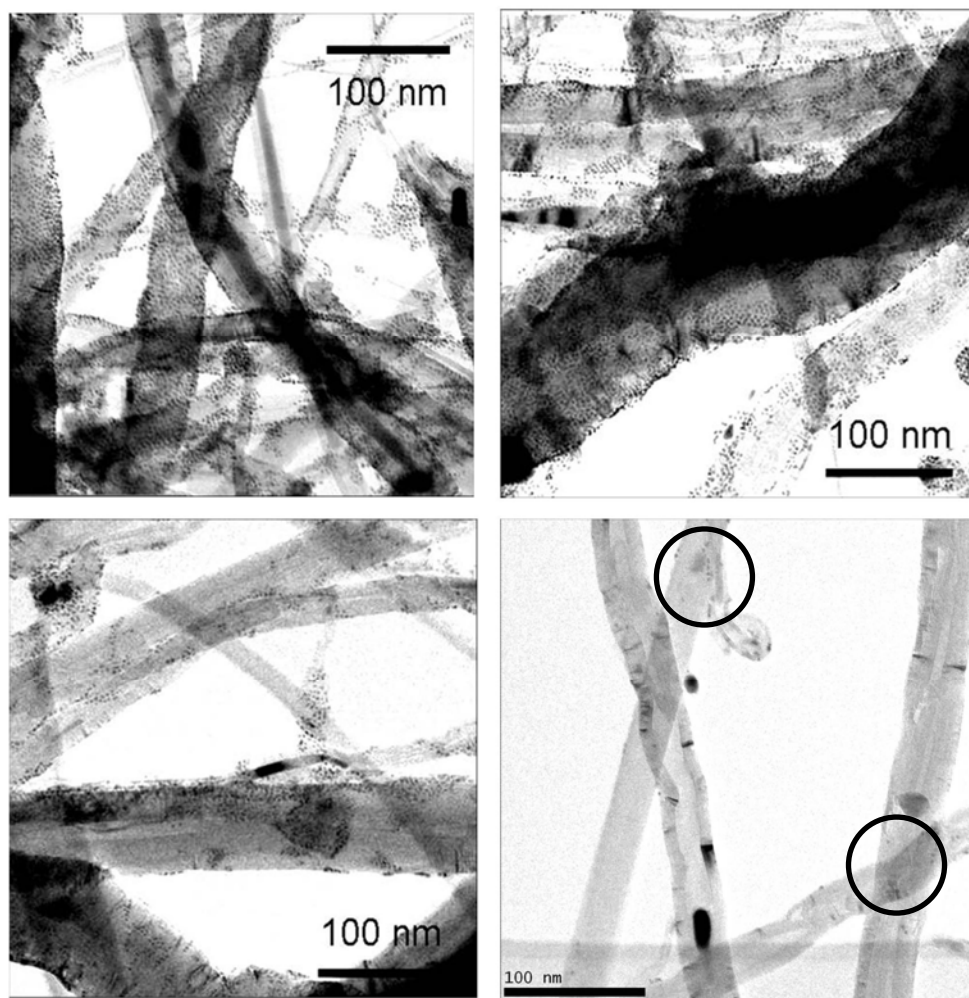


Figure 58 - Clichés MET d'associations NP Pt-1 / NT avec différents rapports massiques : 1/2 (haut, gauche), 1/5 (haut, droite), 1/10 (bas, gauche), 1/100 (bas, droite). Pour ce dernier des nanoparticules de platine sont par exemple visibles dans les cercles noirs.

### II.III.2. Etude en spectroscopie UV-visible par sédimentation : quantification du rendement de dépôt

L'étude par spectroscopie UV-visible des surnageants est, comme nous l'avons vu, un moyen pratique d'évaluer la fin du processus d'adsorption. Nous avons systématisé l'étude par sédimentation des nanotubes pour les dispersions NP/NT de rapports massiques quelconques. Nous présentons les résultats obtenus en Figure 59, où nous avons rappelé ce qui avait été vu pour NP/NT=1 et où nous montrons que le processus peut être suivi jusqu'à des rapports massiques de 1/10. Dans ce dernier cas, le spectre du surnageant montre une allure indiquant certainement la présence de nanotubes très petits qui n'auraient pas sédimenté (et dont nous pouvons négliger l'importance pour les rapports NP/NT supérieurs) en plus d'éventuelles nanoparticules résiduelles. Pour les rapports massiques inférieurs (1/100 notamment), la concentration initiale en nanoparticules est trop faible pour que nous puissions distinguer un spectre de nanoparticules de celui du mélange de solvants pur. Quoi qu'il en soit, dans les trois cas présentés, nous constatons que le



dépôt des nanoparticules sur les nanotubes est bien effectué, et avec un rendement d'au moins 85 % (rapport des absorbances à 400 nm pour NP/NT=1/10).

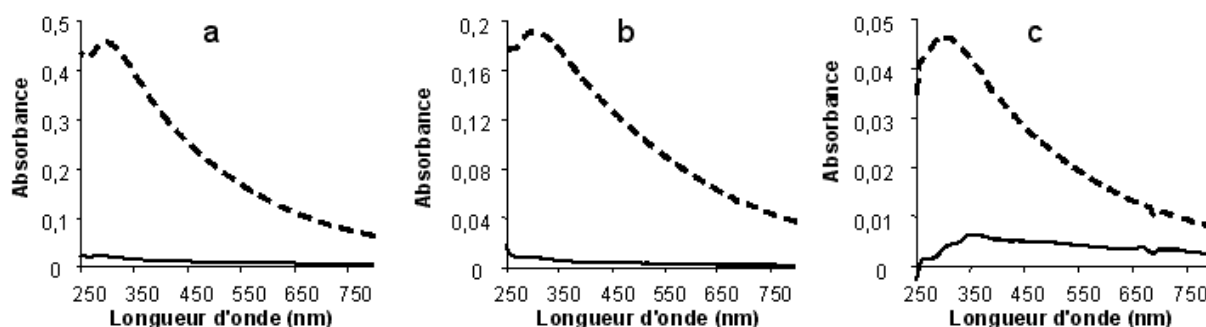


Figure 59 - Spectres UV-visibles de surnageants d'associations NP Pt-1/NT (en traits pleins) en rapports massiques 1/1 (a), 1/2 (b), 1/10 (c) après 4 jours d'agitation puis sédimentation des nanotubes, comparés aux spectres de nanoparticules dans des mélanges DMSO/isopropanol correspondant aux « surnageants à l'instant initial des associations » (en tirets).

## II.III.3. Différences de comportement des associations en fonction du rapport NP/NT

### II.III.3.1. Sédimentation des dispersions

L'observation des temps de sédimentation a permis de mettre en évidence des différences entre les dispersions de nanotubes seuls et les dispersions de nanotubes associés aux nanoparticules Pt-1 et Pt-2 en rapport 1/1 (Figure 57). Sur les clichés ci-dessous (Figure 60) nous présentons des prélèvements d'associations de différents rapports massiques NP Pt-1/NT, 1 minute puis 1 h après avoir agité les tubes à hémolyse les contenant. Les associations ont été effectuées dans les mêmes conditions d'agitation et de température, par ajout direct du volume nécessaire de solution. Les différences visibles ne seraient donc occasionnées que par la présence de nanoparticules en plus ou moins forte proportion : après 1 minute, la dispersion est très homogène dans le cas d'un rapport massique 1/1, puis semble devenir de moins en moins homogène (pelotes plus grosses) lorsque le rapport NP/NT diminue. Par exemple, pour NP/NT = 1/100 nous retrouvons quasiment l'état d'une dispersion de nanotubes seuls (Figure 42). La sédimentation après une heure semble ensuite d'autant plus prononcée que la quantité de nanoparticules est faible (notamment si nous comparons les groupes 1/1-1/2 et 1/10-1/100). Nous avons bien la **confirmation de « l'effet surfactant »** évoqué précédemment (II.II.3.3, p.65), et nous vérifions que cet effet semble **modulé par la quantité de nanoparticules** présentes à la surface des nanotubes.

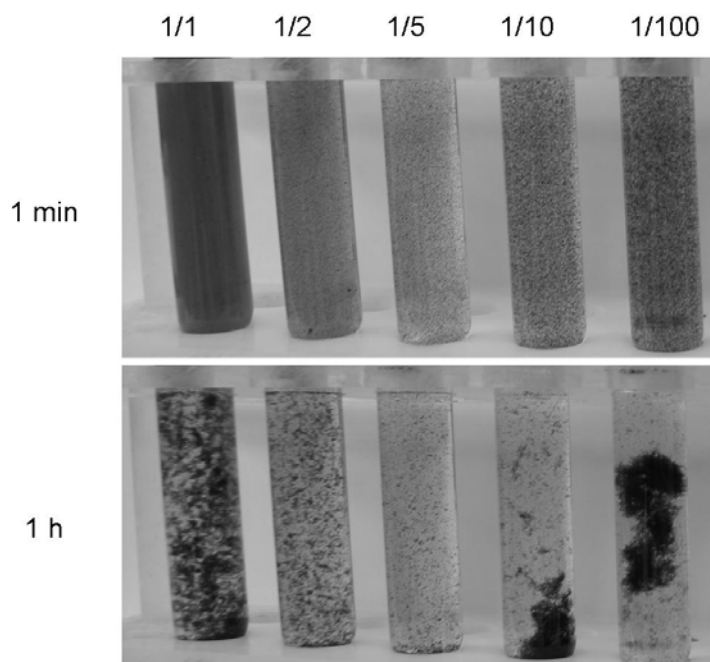


Figure 60 - Aspect des associations NP Pt-1 / NT de gauche à droite : 1/1, 1/2, 1/5, 1/10, 1/100, 1 minute (en haut) et une heure (en bas) après agitation manuelle des tubes ensemble.

### II.III.3.2. Comparaison des cinétiques d'adsorption

Nous avons souhaité comparer les cinétiques d'adsorption suivant le rapport massique NP/NT. L'étude systématique de tous les rapports NP/NT n'a pas été réalisée. Cependant la cinétique typique du processus d'adsorption suivie par spectroscopie UV/visible de filtrats de mélanges NP Pt-1/NT 1/2 est présentée en Figure 61. Rappelons que nous sommes partis dans ce cas de solutions de Pt-1 dans le DMSO à 250  $\mu\text{g/mL}$ . Il ressort de cette étude que la cinétique est systématiquement beaucoup plus rapide avec le rapport NP/NT=1/2 qu'avec le rapport 1/1 : la constante de temps du processus passe de quelques jours pour du 1/1 à quelques heures pour du 1/2.

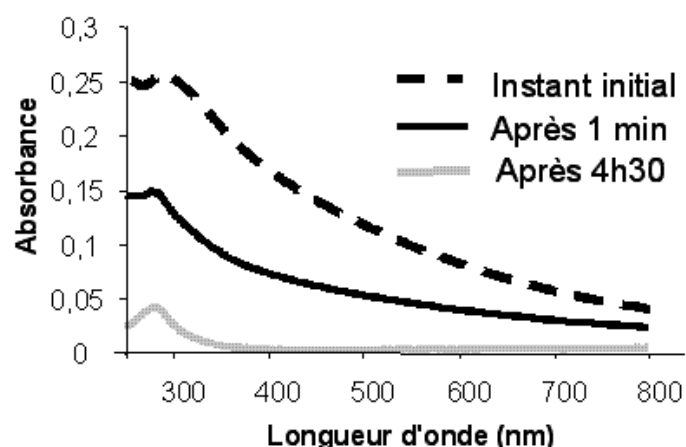


Figure 61 - Spectres UV-visible des filtrats après une minute et 4h30 de mélange pour une association NP Pt-1/NT 1/2.

Nous avons ainsi généralisé ceci pour tout rapport NP/NT inférieur. Cela nous mène à considérer que les interactions entre particules sont assez fortes dans le

milieu DMSO/isopropanol, et sont en compétition avec les interactions nanoparticules/nanotubes. D'autre part, il se pourrait que le processus ralentisse fortement dès lors que les nanotubes commencent à être recouverts de manière significative : l'accessibilité de leur surface est alors moins grande et il faut plus de temps aux nanoparticules pour trouver une place libre.

## II.IV. Fabrication d'électrodes de PAC NP/NT / feutre par filtration

Nous avons montré à ce stade comment élaborer des composites nanoparticules de platine/nanotubes de carbone de rapport massique NP/NT contrôlé dans une large gamme. L'étape suivante de notre procédé est de **fabriquer des électrodes de densité surfacique de platine connue** avec ces composites. La méthode de dépôt des composites est la **filtration** directement sur le support carboné poreux utilisé en PAC. Nous évaluerons les densités de platine dans les électrodes par mesures de masses filtrées.

### II.IV.1. Principe

Les électrodes sont fabriquées par le même procédé de filtration que celui utilisé dans l'étude de spectroscopie UV-visible (II.II.2.1 p.56), sauf que le filtre Millipore® est remplacé par un disque en feutre de carbone traité au PTFE de 3,1 cm<sup>2</sup>. Ce type de matériau est en effet d'un intérêt tout particulier pour les piles à combustible, puisqu'il présente les qualités requises de conduction électronique, de porosité large, et d'hydrophobie (I.I p.23). Le feutre utilisé (Freudenberg H2315 T10 A) fait 200 µm d'épaisseur. Il est constitué de fibres de carbone de 10 µm de diamètre environ (Figure 62). La quantité de PTFE est de 10 g/m<sup>2</sup>, ce qui suffit à rendre le feutre hydrophobe. La grille métallique du montage de filtration est remplacée par un fritté en verre, pour des raisons pratiques (suppression du joint en PTFE). Ce support a des porosités plus larges que le filtre Millipore® utilisé précédemment : nous distinguons des ouvertures de plusieurs dizaines de microns en considérant les distances entre fibres voisines.

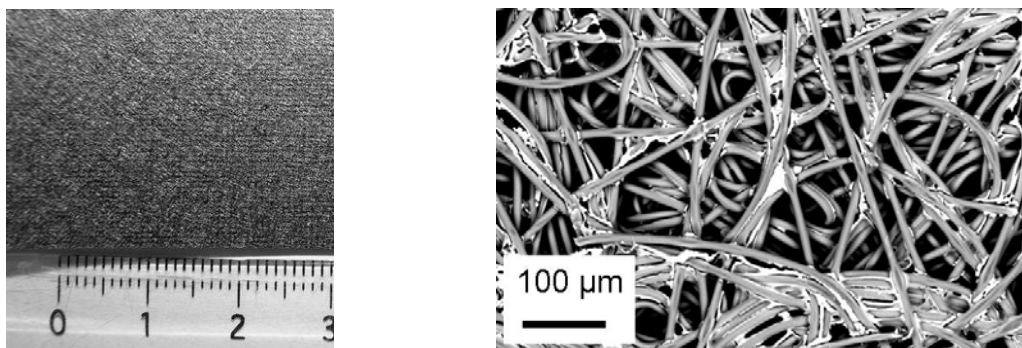


Figure 62 - Photographie (à gauche) et cliché MEB (à droite) du feutre Freudenberg. Le PTFE apparaît en blanc au MEB.

## II.IV.2. Filtrations sur feutre de carbone et mesures de densité de platine

### Filtration de nanotubes seuls

Nous avons d'abord caractérisé l'efficacité de ce système vis-à-vis de dispersions de nanotubes. Ici, seules les mesures de masses déposées par filtration peuvent nous éclairer, car la présence du fritté en verre peut fausser les interprétations d'études de filtrats par spectroscopie UV-visible. Une partie des nanotubes et/ou des nanoparticules pourrait en effet être retenue dans le fritté. Nous mesurons la masse déposée par différence de masse entre le support nu et après filtration, rinçage à l'éthanol et séchage à l'air ambiant. Pour des filtrations de 10 mL de dispersions de nanotubes à 20 mg/L dans l'isopropanol, la masse de dépôt mesurée en moyenne est toujours de 0,20 mg ( $\pm 0,02$  mg). Les nanotubes ne traversent donc pas le feutre, ce qui est constaté par la formation d'une couche assez homogène et ne pénétrant pas dans l'épaisseur du feutre (voir aussi II.IV.3.1).

### Filtration des associations NP/NT

Concernant les associations NP/NT, les masses déposées ont été mesurées sur ce type de système pour les rapports 1/1, 1/2, 1/5, 1/10, 1/100 en fonction du volume filtré (de 5 à 80 mL). Les mesures pour les associations 1/100 sont indissociables de celles de nanotubes seuls compte tenu de la précision de la balance. Notre appareillage ne pouvant contenir plus de 20 mL de liquide, nous avons filtré les volumes par pas de 10 mL. Après filtration, les échantillons sont rincés à l'éthanol pour éliminer le DMSO et l'isopropanol restants, puis séchés à l'air ambiant. Nous obtenons des dépôts visiblement homogènes formant un disque de diamètre 1,8 cm (Figure 63). En représentant la masse déposée en fonction du volume filtré pour tous les rapports massiques cités, nous constatons une **proportionnalité entre le volume filtré et la masse déposée** quel que soit le rapport NP/NT, et une augmentation de la masse déposée à volume donné avec le rapport NP/NT croissant. Plus le rapport initial est élevé (et donc la quantité de platine), plus la masse déposée l'est, ce qui confirme l'impression du MET. Nous devons maintenant vérifier l'hypothèse selon laquelle pratiquement tout le composite est déposé sur le feutre (NP/NT filtré à 100 %). Nous tablerons sur un rendement de filtration de 100 % en nanotubes, les variations observées seront uniquement attribuées à la plus ou moins bonne déposition des nanoparticules.



Figure 63 – Electrode obtenue après filtration de 10 mL d'une dispersion NP/NT.

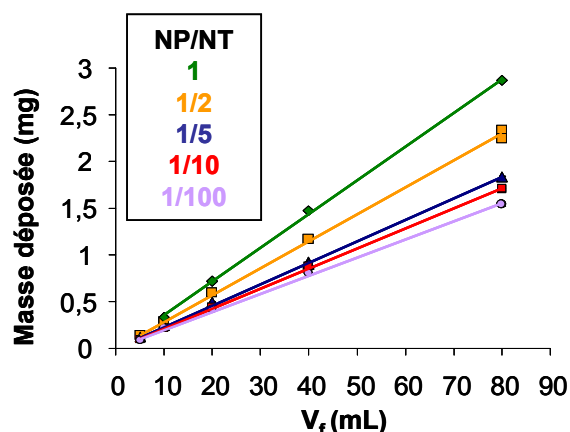


Figure 64 - Masse déposée sur le feutre en fonction du volume filtré et du rapport NP/NT.

Nous mesurons donc la masse de nanoparticules déposée en soustrayant à la masse totale mesurée la masse de nanotubes théoriquement déposée (0,20 mg pour 10 mL, 0,40 mg pour 20 mL etc.). Cette masse est ensuite convertie en densité de platine (pur), connaissant la surface sur laquelle s'est déposé le composite et en tenant compte des 20 % de matière organique présents sur les nanoparticules. Nous reportons ensuite cette densité mesurée en fonction de la densité théoriquement présente sur chaque échantillon (Figure 65). D'après le graphe ainsi tracé, **la densité de platine mesurée et la densité de platine théorique sont pratiquement égales**. Compte tenu de la précision de la mesure (0,01 mg par pesée, soit 10 % sur un dépôt de 0,1 mg obtenu à partir de filtrations de 5 mL par exemple) et des incertitudes sur les volumes mesurés, nous expliquons les écarts atteignant parfois 20% aux faibles densités de platine (graphe de droite). Un écart significatif est aussi observé avec les filtrations d'associations en rapport 1/1 ; ce point peut être lié à l'effet « surfactant » des nanoparticules sur la dispersion du composite particulièrement visible dans ce cas, qui influencerait sur sa filtration : une partie plus importante des nanotubes les plus petits passerait à travers le filtre. Nous aurions donc la possibilité d'avoir des nanotubes dans le filtrat (cette quantité restant faible).

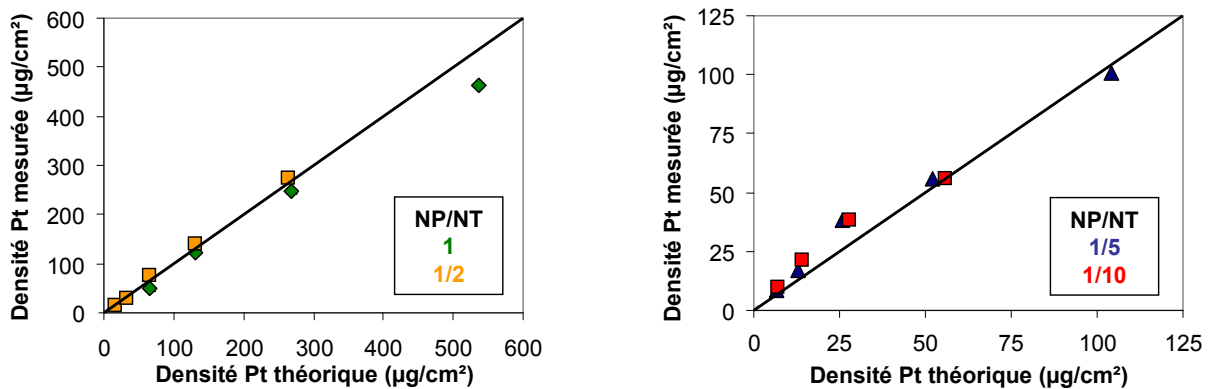


Figure 65 - Densités de platine mesurées en fonction de la densité théorique pour les associations NP Pt-1 / NT.

Les mesures de masses filtrées donnent donc des résultats cohérents avec un dépôt quasi-total des nanoparticules sur les nanotubes. Dans le plus défavorable des cas (pour des associations Pt-1 / NT 1/1), la masse moyenne mesurée de dépôt pour 60 échantillons de volume filtré 10 mL est de 0,34 mg, pour une masse théorique de 0,38 mg. Nous déposons dans ce cas entre 85 et 90 % des composites 1/1 sur le filtre. Nous avons souhaité connaître plus précisément le rendement de filtration des nanoparticules. Le rendement massique global du procédé s'écrit :

$$\eta = \frac{m_{NP,m} + m_{NT,m}}{m_{t,t}} = \eta_{NP} \frac{m_{NP,t}}{m_{t,t}} + \eta_{NT} \frac{m_{NT,t}}{m_{t,t}}$$

Où  $m_{NP,m}$  et  $m_{NT,m}$  sont les masses de nanoparticules et de nanotubes déposées,  $m_{NP,t}$  et  $m_{NT,t}$  sont les masses de nanoparticules et de nanotubes théoriques,  $m_{t,t}$  est la masse totale théorique déposée,  $\eta$ ,  $\eta_{NT}$  et  $\eta_{NP}$  sont les rendements massiques global, pour les nanotubes et pour les nanoparticules. Ici (NP/NT=1),

$\frac{m_{NP,t}}{m_{t,t}} = \frac{m_{NT,t}}{m_{t,t}} = 1/2$  Nous posons pour l'instant un rendement de filtration pour les

nanotubes de 95 % (Figure 46), sans tenir compte de « l'effet surfactant ». Le rendement de filtration des nanoparticules est alors :  $\eta_{NP} = 81 \%$ .

Ce rendement est inférieur à celui donné par la spectroscopie UV-visible du surnageant de l'association 1/1 (95 % à 400 nm, Figure 43). Cette valeur de 95 % pourrait être due à la précipitation d'une partie des nanoparticules restant dans le surnageant. Cette précipitation a été supposée très lente devant la sédimentation des nanotubes (Figure 39), mais il se pourrait que la sédimentation des nanotubes provoque par entraînement la précipitation plus rapide des nanoparticules en suspension. D'autre part, le rendement massique supposé en nanotubes de 95 % n'a été mesuré qu'avec des nanotubes purs, à nuancer dès lors que « l'effet surfactant » est pris en compte. Quoiqu'il en soit, malgré ces remarques, **les rendements de filtrations sont élevés et permettent d'accéder aux densités de platine avec une précision acceptable (10 à 20 %).**

## II.IV.3. Caractérisations des électrodes

### II.IV.3.1. Mesures d'épaisseurs par microscopie optique

L'intérêt de la filtration est de pouvoir contrôler la quantité de composite constituant la couche active de l'électrode par le volume filtré. **Nous pouvons ainsi contrôler la densité surfacique de platine finale de deux manières** : par le rapport choisi **NP/NT**, et par le **volume filtré**. Les variations de volume filtré impliquent des épaisseurs d'électrodes variables. Il est donc intéressant de connaître ces épaisseurs.

Nous avons donc effectué des études d'épaisseur en fonction du volume filtré. Pour des volumes inférieurs à 10 mL, la couche n'est pas assez homogène et le feutre nu peut rester apparent par endroits. Pour mesurer les épaisseurs, nous travaillons donc avec des volumes allant de 10 mL à 80 mL (densité de platine maximale de  $670 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  pour le rapport NP/NT égal à 1, ce qui est de l'ordre de la densité des électrodes de PAC commerciales actuelles). Il n'est cependant pas évident que l'épaisseur moyenne de nos électrodes soit proportionnelle au volume filtré. En effet, la résistance à la filtration du feutre seul n'est pas la même que celle du feutre avec au-dessus une couche de nanotubes. Ainsi nous constatons expérimentalement que si la première couche de 10 mL est filtrée rapidement, le temps nécessaire aux filtrations suivantes augmente sensiblement (sans toutefois devenir proche du temps de sédimentation des nanotubes). La méthode choisie pour connaître l'épaisseur en fonction du volume est l'enrobage par une résine époxy suivi d'un polissage. La résine choisie est une résine Specifix 40 (Struers®), permettant un dégazage sous vide rapide à température ambiante ainsi qu'une prise assez rapide par chauffage. Les électrodes sont découpées de façon à faire apparaître la couche en vue transversale, puis plongés dans un mélange résine-accélérateur de polymérisation, dégazés pendant 1h sous vide primaire puis chauffés à  $50^\circ\text{C}$  pendant 3h. Ils sont ensuite polis à l'aide d'une polisseuse, d'abord à l'abrasif pour faire apparaître le bord de nos électrodes à observer, puis à l'aide de tapis enduits de poudre diamantée, de granulométrie décroissante de 25, 9, 3 puis  $1 \mu\text{m}$  (Struers). Les électrodes polies transversalement sont enfin observées au microscope optique. Nos observations ont montré qu'une couche de composite NP/NT au-dessus des fibres du feutre était bien visible (Figure 66).

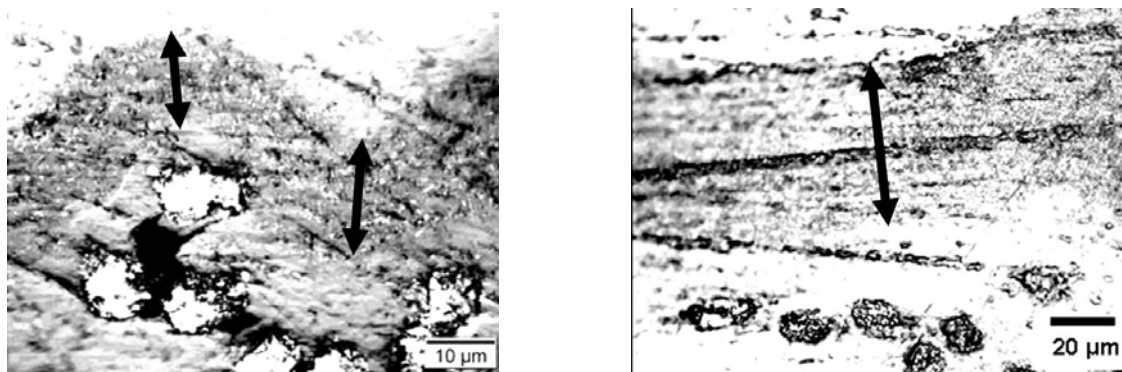


Figure 66 - Vue en coupe au microscope optique des électrodes enrobées par la résine epoxy - Volume filtré 10 mL (à gauche) et 80 mL (à droite). Les fibres du feutre sont visibles en bas.

Les épaisseurs ont été mesurées en plusieurs points compte tenu des inhomogénéités observées à cause de la structure du feutre. Entre 50 et 100 mesures par échantillon ont ainsi été prises. Les résultats donnant l'épaisseur moyenne des électrodes en fonction du volume filtré  $V_f$  sont présentés ci-dessous (Figure 67). Les barres d'erreur représentent les écarts-types des séries de mesures réalisées. Nous constatons donc une bonne proportionnalité entre épaisseur moyenne et volume filtré. Les inhomogénéités observées font varier cette épaisseur assez significativement de 10 à 20 % par rapport à la moyenne. Elles sont inévitables compte tenu de la structure fibreuse du feutre.

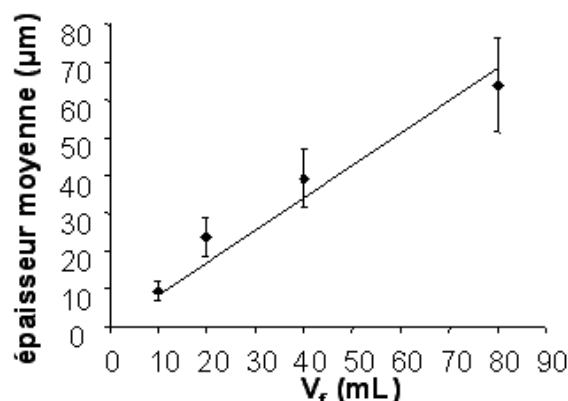


Figure 67 - Variations de l'épaisseur moyenne mesurée en fonction du volume filtré pour une série d'échantillons.

#### II.IV.3.2. Porosité des électrodes NP/NT / feutre : étude microscopique

Nous avons déjà évoqué la porosité du feutre de carbone. Les couches actives réalisées par filtration sont aussi poreuses, de par la nature fibreuse des nanotubes de carbone. Mais cette porosité est d'une toute autre échelle. En général, quel que soit le rapport NP/NT et le volume filtré, nous voyons sur nos électrodes deux échelles de structuration (Figure 68) : à faible grossissement apparaît une certaine rugosité du dépôt, dû à la présence du feutre et de sa structure fibreuse en-dessous. Par grossissements successifs nous commençons à voir les nanotubes et la porosité de leur dépôt. Typiquement, les pores les plus gros font environ **1 µm** de diamètre. En grossissant encore nous pouvons voir la taille des pores les plus petits ; nous voyons qu'ils font au moins **100 nm**. L'observation et la caractérisation de la taille des pores est intéressante en vue de ce qui sera montré plus tard dans les caractérisations électrochimiques (voir III.II.1.1).

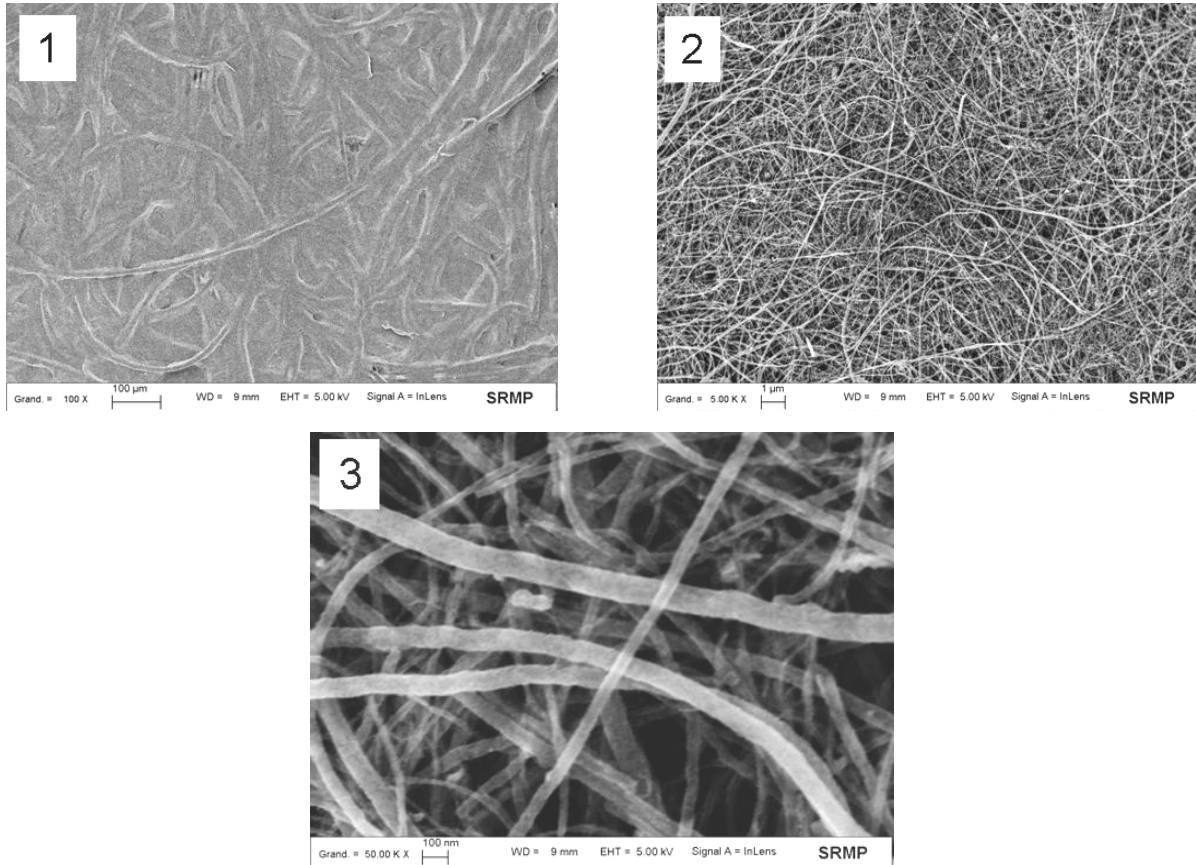


Figure 68 - Clichés MEB d'une couche de NP/NT / feutre 1/1 à trois différents grossissements, montrant 1) la rugosité dû aux fibres du feutre en-dessous du dépôt, 2) la taille caractéristique des plus gros pores, 3) la taille caractéristique des plus petits pores.

## II.V. Conclusion

Nous avons donc mis au point une méthode simple et originale de fabrication d'électrodes. Cette méthode se passe en deux étapes principales :

- **Formation du composite NP/NT en dispersion**, par adsorption gouvernée par l'insolubilité des nanoparticules dans le mélange dispersion NT / solution NP ; nous contrôlons dans cette étape le rapport massique des deux constituants.
- **Fabrication des électrodes par filtration des composites** en dispersion sur un support conducteur poreux de PAC (feutre de carbone) ; nous contrôlons dans cette étape la quantité de matière filtrée, mais aussi par conséquent l'épaisseur et la densité surfacique de platine déposé.

En résumé, dans ce procédé, **la densité de platine dans une électrode pourra être réglée de deux manières**. L'étape suivante de notre étude est la caractérisation électrochimique d'électrodes possédant différentes densités de platine. Nous allons décrire les réponses de voltampérométrie cyclique obtenues dans le cas de ces électrodes poreuses et composites, vis-à-vis de la réduction de l'oxygène et de l'adsorption-désorption des protons.





## Chapitre III - Caractérisations électrochimiques des électrodes NP/NT / feutre

Dans cette partie nous étudions le comportement électrochimique de nos électrodes. L'approche mise en œuvre au Chapitre II nous a permis de réaliser des électrodes dans lesquelles la densité surfacique de platine varie dans une large gamme (de quelques  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  à quelques centaines de  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ). De plus, nous sommes capables de réaliser des systèmes dans lesquels la densité de platine peut être modifiée de deux manières, en jouant sur le rapport NP/NT ou sur le volume de dispersion nanocomposite filtré.

Dans ce chapitre notre objectif est de comparer les différentes couches actives obtenues par le procédé de fabrication et d'**établir une méthode de qualification *ex situ* des électrodes** qui puisse permettre d'accéder à des paramètres caractéristiques reflétant les variations de densités de platine. Ce point est particulièrement important dans ce travail compte tenu des faibles densités de platine atteintes. Dans une optique plus fondamentale, la question se pose de la **possibilité d'appliquer des techniques et modèles classiques** d'électrochimie (ici, la voltampérométrie cyclique et le modèle de l'électrode plane) à des **systèmes complexes**, à savoir des **électrodes poreuses, hydrophobes, composites** et de **structure multi-échelle** (du nanomètre, pour ce qui concerne les particules de platine enrobée, au millimètre en considérant l'épaisseur du feutre). Les modèles classiques permettant de remonter à des paramètres caractéristiques concernent les électrodes planes (surfaces parfaitement lisses), alors que nous avons à notre disposition des électrodes pouvant potentiellement travailler en volume.

Nous dirons quelques mots sur les **problématiques liées à la caractérisation électrochimique** de telles électrodes poreuses, suivant qu'elles sont **imprégnées d'électrolyte ou qu'elles permettent la diffusion de réactifs gazeux**. Comme nous le verrons à la fin de ce chapitre, une étude systématique des deux configurations pourra être envisagée dans le prolongement de ce travail. Notre but a été de se placer dans le premier cas, *a priori* plus simple, où l'électrode est immergée dans l'électrolyte et le réactif est dissous. Les propriétés de **mouillabilité** (hydrophobie) des électrodes apparaissent ici comme cruciales pour savoir quelle part d'imprégnation se produit par simple immersion. Comme cette imprégnation «spontanée» ne sera pas suffisante, nous allons voir une méthode intéressante pour tenter d'arriver à l'état totalement imprégné : l'**imprégnation par « consommation du gaz »** c'est-à-dire remplissage des pores de l'électrode par de l'oxygène et réduction électrochimique de cet oxygène en eau. Nous verrons que cette méthode comporte un régime transitoire du à l'existence de points triples dont les caractéristiques sont liées à celles des couches actives. Cette méthode d'imprégnation sera comparée à l'**imprégnation par « mouillage à l'éthanol »**, l'éthanol pouvant à la différence de l'eau pénétrer totalement dans les pores des électrodes. Les deux méthodes seront confrontées en comparant les paramètres caractéristiques évoqués ci-dessus, déterminés par voltampérométrie cyclique et dont nous verrons qu'ils reflètent la densité de platine des électrodes. Parmi ces paramètres figure une aire électroactive classiquement utilisée pour caractériser les catalyseurs de platine par exploitation des phénomènes d'adsorption et de

désorption électrochimique des protons. Comme nous le verrons la couronne organique du catalyseur présent dans nos électrodes empêche la détermination fiable de cette aire électroactive. Ceci nous a conduits à exploiter de manière particulière le modèle de l'électrode plane pour définir **une aire caractéristique dite « de diffusion »**, vis-à-vis de la réduction de l'oxygène. Deux autres paramètres dont la détermination accompagne l'étude de ces deux aires seront tirés des mesures : le **courant capacitif** et un **paramètre cinétique** de réduction de l'oxygène. Les résultats des mesures des aires caractéristiques et de ces paramètres seront présentés **pour chaque méthode d'imprégnation** et discutés en fin de chapitre.

## III.I. Remarques sur les spécificités de nos systèmes : porosité, mouillabilité modulée, présence de la couronne organique

Trois spécificités rendent nos électrodes complexes : leur porosité, le fait que ce soient des systèmes composites et leur caractère multi-échelle. Précisons que dans le composite nous utilisons en plus des nanoparticules de platine enrobées par une couronne organique. Ici, nous abordons des considérations sur la porosité des électrodes et leur caractère composite. Ces propriétés vont avoir des répercussions sur la mouillabilité de la couche active.

### III.I.1. Electrodes poreuses

Présentons d'abord rapidement les particularités relatives aux électrodes poreuses et aux difficultés qui peuvent être rencontrées dans leur caractérisation électrochimique par opposition aux électrodes planes.

Dans une électrode poreuse au sein de laquelle a lieu une réaction électrochimique, le transport de la matière s'effectue par diffusion différemment d'une électrode plane car la réaction ne se produit pas seulement en surface, mais aussi **dans le volume** de la couche active. Il y a **compétition**, à ces deux niveaux (surface et volume de l'électrode) entre la **cinétique** de la réaction, qui consomme l'oxygène, et la **diffusion**, qui apporte l'oxygène. Une autre difficulté provient ici du réactif lui-même (l'oxygène), qui peut être soit dissous dans l'électrolyte, soit disponible à l'état gazeux. Dans la littérature, ces deux cas sont pris en considération dans deux types d'études : celles où l'oxygène arrive à l'état gazeux (**électrode de diffusion des gaz** ou « gas-diffusion electrode »), et celles où l'oxygène est dissous dans l'électrolyte et **l'électrode est imprégnée totalement** par l'électrolyte (« flooded electrode »). Avec nos électrodes, nous verrons comment nous passons d'un mode de fonctionnement à l'autre lors du mouillage de l'électrode par consommation du gaz.

- ***Electrode totalement imprégnée (« flooded electrode »)***

Le premier cas considéré est le cas « simple » où **l'électrode est plongée dans l'électrolyte et où ce dernier pénètre totalement dans ses pores**. L'espèce à oxyder ou à réduire est dissoute dans l'électrolyte et est présente initialement en concentration uniforme dans l'ensemble électrode-électrolyte. La réaction électrochimique consomme l'espèce réactive dans le volume de l'électrode et à

l'interface macroscopique électrode-électrolyte, de sorte que la diffusion de matière est plus complexe que pour une électrode plane. La réponse électrochimique due à la diffusion de l'oxygène à l'interface macroscopique électrode-électrolyte et la réponse électrochimique due à la diffusion de l'oxygène dans l'épaisseur de la couche active sont probablement liées. Leur poids relatif dans la réponse globale est difficile à déterminer.

Nous avons travaillé dans les conditions d'imprégnation totale, dans l'optique de déterminer des paramètres qui rendent compte des différences de densités surfaciques de platine dans les électrodes.

- **Electrode de diffusion de gaz (Gas-diffusion electrode)**

Le cas le plus complexe est celui où le réactif est gazeux, diffuse dans les pores et réagit au niveau de l'interface catalyseur-électrolyte. Pour réaliser ce type d'études, une partie de l'électrode est en contact avec l'électrolyte, l'autre est alimentée en continu par le réactif gazeux, comme lors du fonctionnement de la pile. Des expériences en **électrode flottante**<sup>83</sup> peuvent être réalisées. L'électrode est alors positionnée à l'interface électrolyte-phase gaz, la couche active étant en contact avec l'électrolyte. Une telle situation se caractérise par l'existence de **zones de point triple** (I.I) où coexistent l'électrolyte, le catalyseur, et le réactif gazeux (Figure 69).

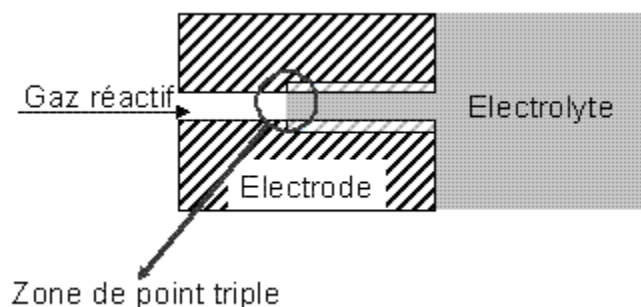


Figure 69 - Schéma d'électrode de diffusion des gaz : ménisque d'électrolyte dans un pore.

Dans notre étude nous allons voir que pour tenter d'atteindre le régime imprégné, nous passerons par un mode de fonctionnement transitoire similaire à celui d'une électrode de diffusion de gaz (**phase de consommation du gaz**), d'où l'intérêt de cette étude.

### III.1.2. Mouillabilité modulée des électrodes NP/NT / feutre

Ce que nous venons d'évoquer nous oriente donc vers les questions d'**imprégnation** de nos électrodes par l'électrolyte. En fait, les phénomènes d'imprégnation d'un matériau poreux sont intimement liés aux propriétés de **mouillabilité** de ce dernier. Il faut donc aborder le sujet de la mouillabilité de nos électrodes. Y a-t-il imprégnation spontanée de nos électrodes lorsque nous les plongeons dans l'électrolyte ? Si les matériaux qu'elles contiennent sont plus ou moins hydrophiles il y aura ou non imprégnation spontanée. Le feutre de carbone est traité pour être hydrophobe. L'imprégnation spontanée de ce côté de l'électrode ne sera donc pas possible. L'air ambiant contenu dans le feutre ne sera alors pas chassé lorsque nous immergeons l'électrode. Nous allons d'abord nous intéresser à

**l'élimination de ce gaz**, ce qui va conduire à la **méthode d'imprégnation par « consommation du gaz »**.

D'autre part nous disposons du côté couche active de nos électrodes de **systèmes composites**. Les interactions de surface électrode-électrolyte, qui gouvernent le mouillage, ne seront donc pas les mêmes suivant la composition des électrodes, à savoir suivant leur rapport NP/NT. Il faudra prendre en compte les interactions entre l'électrolyte et chaque composant de la couche active : nanotubes et nanoparticules. Des **modulations de mouillabilité** des électrodes sont à prévoir en fonction de leur **composition** (rapport NP/NT).

La porosité de nos électrodes va aussi jouer un rôle sur la mouillabilité puisque des phénomènes de capillarité sont susceptibles de se manifester. Ici, c'est l'**épaisseur** de nos électrodes qui pourrait être un facteur influent supplémentaire. En jouant de la sorte sur le rapport NP/NT et l'épaisseur, nous verrons différents comportements de mouillage. Nous répondrons alors à la question suivante : dans quelle mesure ces différents comportements se répercutent-ils sur la réponse électrochimique ?

### III.1.3. Présence de la couronne organique autour des nanoparticules de platine

La présence de molécules organiques à la surface d'un catalyseur comme le platine pourrait **modifier de manière importante les propriétés catalytiques** mêmes, qui sont en théorie fortement liées à l'état de surface du catalyseur (plans cristallins, sites atomiques de surface libres ou occupés...). Nous verrons comment cette modification de surface influe sur certains phénomènes électrochimiques spécifiques du catalyseur : nous avons parlé de l'aire électroactive, qui reflète le **phénomène d'adsorption-désorption des ions  $H^+$  à la surface du platine** et est donc dépendante de l'état de cette surface.

De plus, le caractère composite des électrodes nous mène à rappeler que les propriétés des nanoparticules elles-mêmes peuvent être modifiées par les **caractéristiques de la couronne organique**. De ce point de vue, des résultats antérieurs concernant des expériences menées sur les nanoparticules en film ultra-mince (film de Langmuir-Blodgett) pointent les différences qui sont apparemment induites par les caractéristiques d'un enrobage organique hydrophobe<sup>29</sup>. Il sera donc ici légitime de se poser la question de l'effet d'un changement de couronne organique sur le comportement de mouillage des électrodes, et par suite sur leur comportement électrochimique. Nous pensons ici à l'étude de nanoparticules de type **Pt-2** dont il a été question précédemment (I.II p.28).

## III.II. Etude de l'imprégnation des électrodes par consommation du gaz

Le problème de l'imprégnation de nos électrodes par l'électrolyte a donc été posé. Nous avons évoqué en introduction de ce chapitre les deux méthodes que nous allons utiliser pour imprégner les électrodes. Nous présentons celle qui nécessite le plus d'éclaircissements : l'**imprégnation par consommation du gaz**. Il va s'agir de remplir les pores non imprégnés de l'électrode par de l'oxygène gazeux et de réduire

électrochimiquement cet oxygène, ce qui devrait conduire à l'envahissement des pores par l'électrolyte. Cette consommation électrochimique de gaz réactif peut être reliée à un mode de fonctionnement temporaire en « électrode de diffusion de gaz ». L'intérêt de l'étude de ce fonctionnement comme **méthode de caractérisation particulière** d'électrodes de piles à combustible peut donc être suggéré. La littérature mentionne d'ailleurs un procédé de mouillage d'électrode similaire à celui que nous utiliserons, mais différent en ce qu'il repose sur l'oxydation d'hydrogène gazeux produit *in situ* par polarisation préalable à un potentiel adéquat<sup>84</sup>. Les auteurs comparent cette situation à celle où l'électrode est placée en position flottante à la surface de l'électrolyte et concluent l'avoir totalement mouillée en comparant les surfaces actives de platine dans les deux cas et avec la surface mesurée par la technique BET.

Nous le verrons, la détermination des surfaces actives classiques n'est pas satisfaisante avec les nanoparticules enrobées que nous utilisons. Le type d'étude que nous allons mener nécessite par ailleurs de **connaître au moins qualitativement les propriétés de mouillabilité de nos électrodes**, qui gouvernent les phénomènes d'imprégnation. Nous allons voir comment la détermination de ces propriétés a mené à la mise en évidence de comportements des couches actives modulés par la composition des électrodes (rapport NP/NT) et par leur épaisseur.

Dans le paragraphe suivant nous précisons la mouillabilité de nos électrodes en présentant quelques comportements phénoménologiques étudiés par observation directe de ce qui se produit lorsqu'une phase aqueuse est mise en contact avec la surface des électrodes en fonction de leurs caractéristiques.

## III.II.1. Mouillage, état de surface des électrodes et points triples

### III.II.1.1. Mouillabilité du feutre de carbone et des couches actives

Nous l'avons vu, la composition des couches actives (rapport NP/NT) pourrait influencer sur leur mouillabilité. La présence de nanoparticules en plus ou moins grande quantité constitue en effet une modification de surface, les interactions nanoparticules/électrolyte étant supposées différentes des interactions nanotubes/électrolyte. Nous avons aussi parlé sommairement du feutre de carbone : il est traité par du PTFE et est donc hydrophobe ; plus précisément, une goutte d'eau posée à la surface d'un échantillon de feutre ne s'accroche pas et roule facilement sans laisser de traînée lorsqu'on incline légèrement le feutre.

Nous avons alors cherché à caractériser le comportement hydrophile ou hydrophobe des couches actives ajoutées à la surface du feutre, en fonction du **rapport NP/NT** d'abord. Expérimentalement, nous avons réalisé des dépôts de gouttes millimétriques sur des électrodes NP Pt-1/NT de 10 mL filtrés sur feutre avant utilisation en cellule électrochimique. Comme supposé, différents comportements ont été observés : la goutte s'étale, la goutte accroche sans étalement, la goutte est difficile à déposer et glisse facilement sur la couche sans laisser de traînée. Ces observations ont été reliées à trois comportements typiques connus sur surfaces texturées (rugueuses ou poreuses) : imprégnation, régime dit « de Wenzel », et super-hydrophobie<sup>85</sup>. Les deux premiers régimes supposent que le comportement intrinsèque d'une surface plane de matériau considéré est hydrophile, le troisième ne s'observe qu'avec des matériaux déjà hydrophobes à la base. Nous

avons constaté qu'en diminuant le rapport NP Pt-1/NT les couches actives montraient des transitions progressives d'un comportement de type « imprégnation » à un comportement de type « superhydrophobe » (Figure 70). Le comportement le plus largement constaté avec nos électrodes serait celui de Wenzel. **La présence de nanoparticules Pt-1 en quantité suffisante rendrait donc les couches actives plus hydrophiles.**

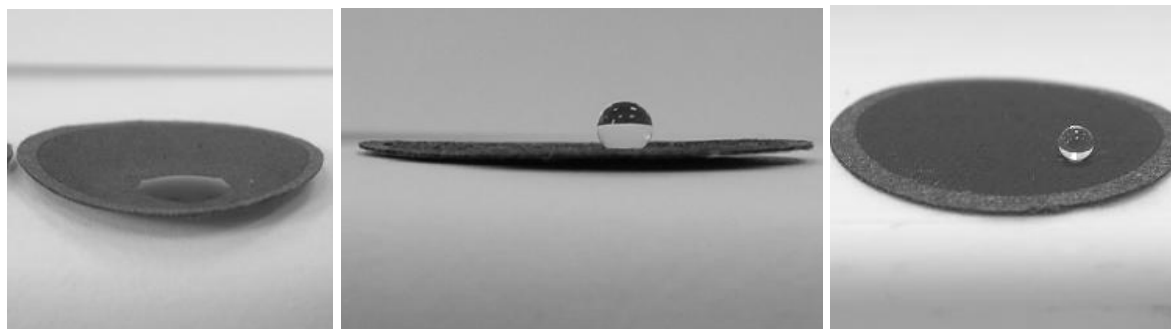


Figure 70 - Photographies d'électrodes de 10 mL filtrés sur lesquelles a été déposée une goutte d'eau de taille millimétrique - de gauche à droite, rapports NP/NT 1/1 (imprégnation), 1/2 (Wenzel, la goutte accroche au dépôt), 1/10 (superhydrophobie, goutte parfaitement sphérique).

D'autre part, nous avons supposé un **effet de l'épaisseur**, c'est-à-dire du volume de dispersion filtré, sur l'imprégnation de la couche active. Nous avons vérifié cela avec des **dépôts de nanotubes seuls** de volumes filtrés croissants pour s'affranchir de tout autre effet dû à la présence de nanoparticules. Pour des volumes filtrés de 10 et 40 mL de dispersion de nanotubes seuls par exemple, nous avons observé des comportements significativement différents. Nous avons eu plus de difficultés à déposer une goutte d'eau sur un dépôt de 10 mL : la superhydrophobie fait qu'une goutte préfère rester accrochée à la seringue plutôt que de se déposer ! Nous avons facilité son dépôt en la faisant grossir et en effectuant plusieurs tentatives. La valeur moyenne mesurée de l'angle de contact de la goutte d'eau sur un échantillon de 10 mL a été de  $145^\circ$ , l'incertitude étant de  $2^\circ$ . Pour un dépôt de 40 mL en revanche, nous avons eu beaucoup moins de difficultés à déposer la goutte : elle accroche plus facilement à la surface ! D'autre part l'angle moyen mesuré était plus faible ( $130^\circ$ ), en accord avec l'adhérence de la goutte, c'est-à-dire avec une plus faible hydrophobie. Les valeurs trouvées peuvent être reliées à celles de la surface plane se rapprochant le plus des nanotubes de carbone : le graphite, pour lequel une valeur de  $120^\circ$  a été mesurée.



Figure 71 - Clichés de mesures d'angle de contact d'une goutte d'eau avec des dépôts de nanotubes seuls - à gauche 10 mL filtrés, angle  $145^\circ$  ; à droite 40 mL filtrés, angle  $130^\circ$ .

Nous avons constaté que c'est simplement la quantité filtrée qui est à l'origine de ces différences : plus cette quantité est grande, plus la structuration de l'électrode

due à la présence des fibres du feutre en dessous est gommée, de la même manière que le dépôt d'une couche de neige sur un paysage estompe ses irrégularités (Figure 72). De la sorte, le facteur de rugosité  $R$  de la couche (rapport entre aire réelle développée et aire géométrique) est différent lorsque le volume est augmenté. Or les angles de contact apparents  $\theta^*$  d'une surface rugueuse sont liés au facteur de rugosité et à l'angle de contact intrinsèque (sur surface plane)  $\theta$  par<sup>85</sup> :

$$\cos \theta^* = R \cos \theta .$$

Autrement dit, plus une surface est rugueuse, plus l'angle de contact d'une goutte de liquide posée à sa surface sera élevé. La rugosité exalte l'hydrophobie et c'est ce que nous constatons expérimentalement : la surface d'un dépôt de 10 mL de nanotubes filtrés est plus rugueuse et légèrement plus hydrophobe que celle d'un dépôt de 40 mL, à cause des fibres du feutre plus visibles en-dessous. En prenant pour valeur d'angle de contact  $\theta$  des nanotubes avec l'eau celle du graphite ( $120^\circ$ ) nous pouvons estimer à partir des valeurs expérimentales d'angle de contact trouvées ci-dessus nos facteurs de rugosité pour les deux exemples présentés : nous obtenons 1,6 pour 10 mL et 1,3 pour 40 mL. **Les couches actives d'épaisseurs élevées seraient donc moins hydrophobes.**

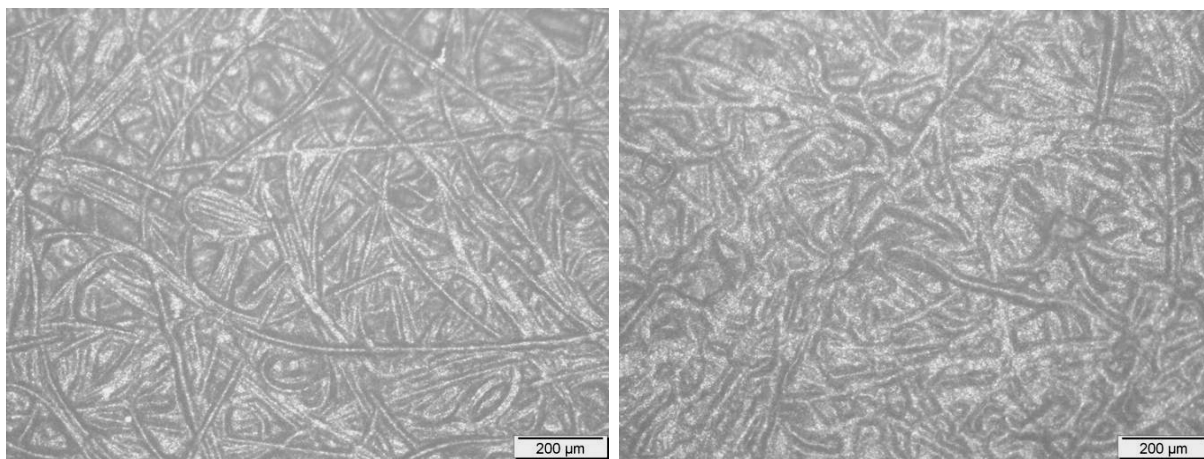


Figure 72 - Vue de dessus au microscope optique d'une couche de nanotubes de 10 mL filtrés (à gauche) et de 40 mL filtrés (à droite).

### III.II.1.2. Vérification des comportements du feutre et des couches actives lors de l'immersion des électrodes

Lorsque nous immergeons nos électrodes dans l'électrolyte, différents comportements de mouillage spontané (ou d'imprégnation) sont alors observés : **la couche active de l'électrode peut être plus ou moins bien mouillée par l'électrolyte, le feutre étant quant à lui invariablement non mouillé.** Nous voyons sur le cliché ci-dessous (Figure 73) ce qui se passe dans deux cas extrêmes au niveau de nos électrodes juste après leur immersion : dans tous les cas la partie feutre visible est encore claire voire brillante (elle contient encore du gaz) tandis que la partie couche active est parfois sombre (ce qui indique que l'électrolyte a pénétré au moins en partie dans la profondeur de cette couche), parfois brillante (elle a conservé un mince film de gaz à sa surface).



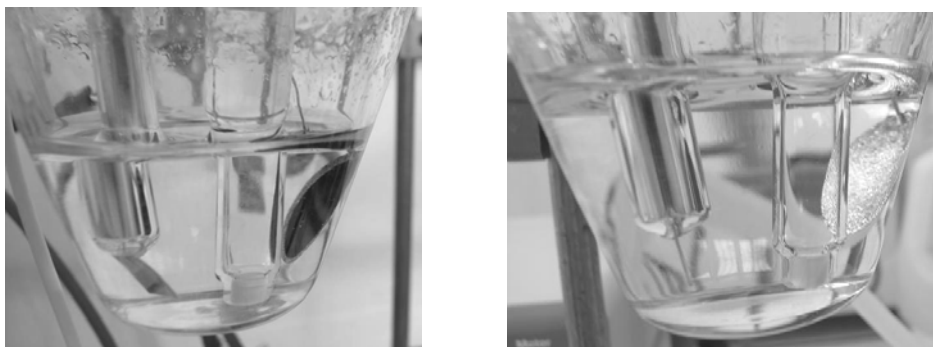


Figure 73 – Etat typique d'électrodes NP/NT juste après leur immersion dans la cellule ; sur chaque cliché l'électrode de travail est le disque à droite, l'électrode de référence est au milieu et la contre-électrode à gauche. Photo de gauche : couche active sombre « imprégnée » d'électrolyte, feutre brillant (à la périphérie) ; photo de droite : électrode entière brillante, très peu mouillée.

Dans tous les cas, les électrodes possèderaient donc **trois zones distinctes** : le feutre, non mouillé et contenant une certaine quantité d'air ; la partie externe de la couche active en contact avec l'électrolyte (« mouillée »), et la couche active non mouillée existant probablement dans la profondeur du dépôt (Figure 74). La surface de contact couche active-électrolyte peut alors varier considérablement selon qu'un film d'air est présent ou non sur la couche active.

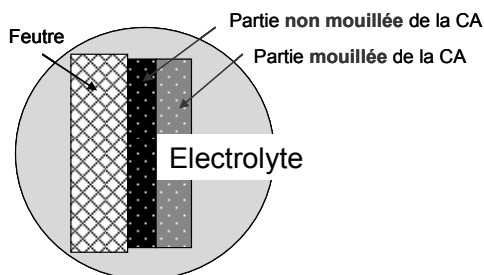


Figure 74 - Schéma représentant une électrode plongée dans l'électrolyte.

L'enjeu de l'imprégnation par consommation du gaz sera donc dans un premier temps de remplacer l'air contenu dans le feutre et dans la partie non mouillée de la couche active par de l'oxygène pur. Nous aurons alors des **zones de point triple** (voir I.1) à savoir des interfaces gaz réactif-électrolyte-couche active, au sein desquelles la réaction électrochimique de réduction de l'oxygène sera très efficace. Le nombre de ces zones de point triple est dépendant du mouillage spontané de l'électrode. Nous supposons par exemple que sur la Figure 73 il y a beaucoup plus de points triples à gauche qu'à droite, la répartition du platine dans l'épaisseur étant la même dans les deux cas (même rapport NP/NT). **En somme, une grande densité de points triples pourra être reliée à un bon mouillage, lequel peut être relié à un rapport NP/NT élevé et à une épaisseur de l'électrode importante.**

### III.II.2. Voltampérogrammes obtenus et efficacité *a priori* de l'imprégnation par consommation du gaz

A ce stade, nous disposons des électrodes immergées dans un électrolyte. La non-imprégnation du feutre fait que les électrodes sont remplies d'air ambiant. Notre but a été dans un premier temps de **remplacer cet air par de l'oxygène gazeux**

**pur.** Nous l'avons fait par simple **bullage de gaz** dans l'électrolyte. Puis nous avons réalisé la réduction électrochimique de cet oxygène gazeux. Cette étape n'est possible que si des points triples sont présents dans l'électrode.

Nous utiliserons la **voltampérométrie cyclique** pour effectuer la réduction électrochimique de l'oxygène, même si d'autres méthodes ont été parfois exploitées (chronoampérométrie notamment). Des détails sur les conditions utilisées sont donnés en Annexe 4. L'objectif est donc de favoriser l'envahissement des pores du feutre et de la couche active par l'électrolyte suite à l'élimination de l'oxygène et à la production d'eau par la réaction électrochimique. Les voltampérogrammes typiques observés seront montrés et leur interprétation sera détaillée. Nous allons voir que nous distinguerons une **transition dans les voltampérogrammes**, correspondant à un appauvrissement suffisant de l'électrode en oxygène gazeux.

Nous plongeons donc nos électrodes dans l'électrolyte et nous saturons le milieu d'oxygène dissous. Pour ce faire nous avons établi par mesures de concentration d'oxygène à l'aide d'une sonde qu'un bullage d'oxygène gazeux pur pendant 20-25 minutes était suffisant. L'air présent dans l'électrode est alors dans le même temps remplacé par de l'oxygène gazeux pur (équilibre gaz soluté-gaz libre prédit par la loi de Henry). Nous balayons alors notre domaine de potentiel depuis le potentiel de repos (typiquement autour de +0,9 V vs ENH) jusqu'à + 0,04 V vs ENH (voir Annexe 4). Dans cette étude, la vitesse de balayage est toujours égale à 100 mV/s. Nous obtenons la réponse dite « de consommation de l'oxygène gazeux », pour laquelle deux comportements typiques sont présentés, suivants que le rapport NP/NT est plus ou moins élevé.

### III.II.2.1. Allure des voltampérogrammes de consommation du gaz

#### Rapports NP/NT élevés

Considérons tout d'abord le cas des rapports NP/NT élevés. Nous présentons pour exemple ici le cas d'une électrode NP/NT = 1, 10 mL filtrés, 50  $\mu\text{g}$  Pt/cm<sup>2</sup> (Figure 75). Lors du premier balayage, nous constatons à l'aller un fort courant de réduction dont l'allure en fonction du potentiel est très différente de celle attendue sur une électrode plane alimentée par un réactif dissous (voir annexe 3 et I.II.2). Il n'y a pas de pic de réduction, le courant est quasiment linéaire une fois passée la surtension d'activation. Le balayage retour est ici quasiment identique au balayage aller. Lors du second balayage le courant atteint un maximum, à une valeur très inférieure à celle atteinte au précédent balayage, puis chute brusquement. Le troisième balayage est encore différent, avec cette fois-ci un pic qui se répète au même endroit aux balayages suivants, et un courant décroissant au fur et à mesure.

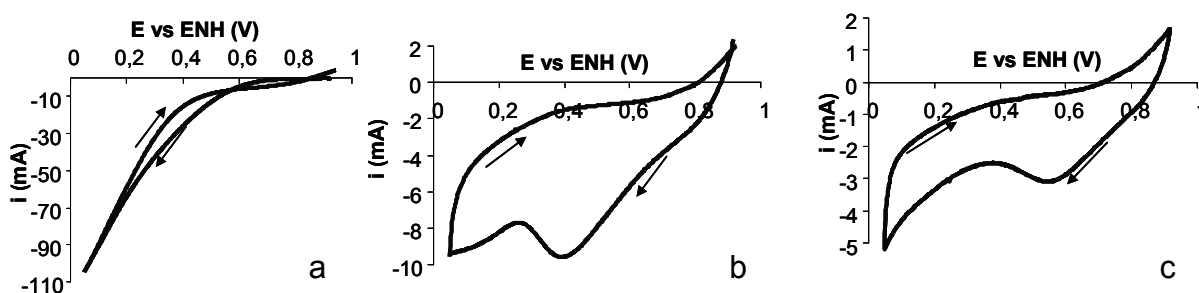


Figure 75 - Voltampérogrammes obtenus (a : premier, b : 2<sup>e</sup>, c : 3<sup>e</sup> balayage) après saturation du milieu en oxygène sur une électrode NP Pt-1 / NT 1/1,  $V_f=10$  mL (50  $\mu\text{g}$  Pt/cm<sup>2</sup>) – Sens de balayage indiqué par les flèches.

### Rapports NP/NT faibles

Pour les rapports NP/NT faibles (par exemple NP/NT=1/5, 10 mL filtrés, 14  $\mu\text{g}$  Pt/cm<sup>2</sup>), l'évolution est un peu différente (Figure 76). Ici, du premier au quatrième balayage, les voltampérogrammes ont une allure quasi-identique entre eux, presque linéaire comme pour les rapports NP/NT élevés. Les courants restent élevés mais sont plus faibles que dans le cas précédent (3 à 4 fois). A partir du cinquième balayage apparaît un maximum de courant, dont le potentiel se décale légèrement vers les potentiels plus élevés jusqu'au dixième balayage. Aux balayages suivants, le potentiel de pic reste identique.

Les deux évolutions ont donc des points communs, mais celle obtenue à rapport NP/NT faible semble plus progressive qu'à rapport NP/NT élevé. Nous distinguons dans tous les cas deux types de voltampérogrammes : un premier type correspondant à un **régime « transitoire »** (qui dure sur un à deux balayages pour les rapports NP/NT élevés et sur plus de trois balayages pour les rapports NP/NT faibles) et un second type correspondant à un **régime « permanent »** du fait de l'apparition d'un pic de courant à un potentiel stable d'un balayage au suivant.

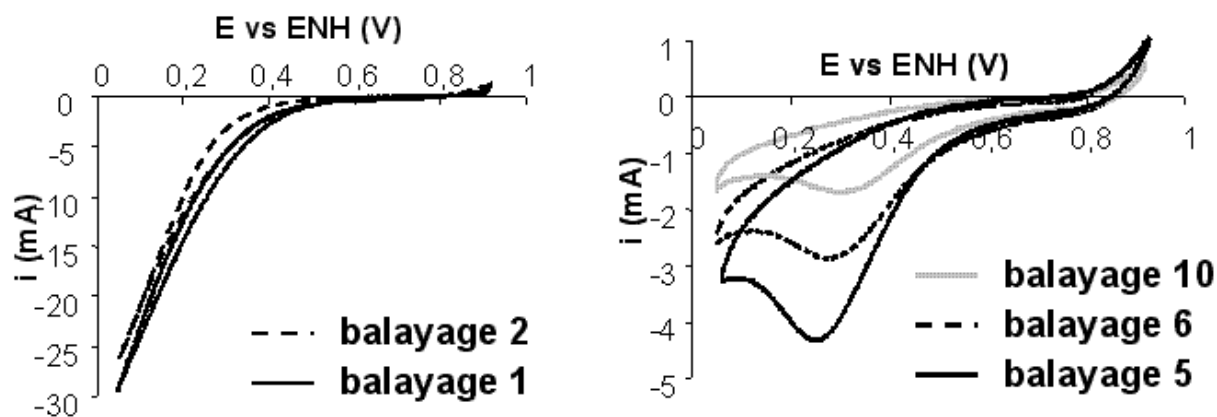


Figure 76 – Voltampérogrammes obtenus après saturation du milieu en oxygène sur une électrode NP Pt-1/NT 1/5, 10 mL (14  $\mu\text{g}$  Pt/cm<sup>2</sup>).

### III.II.2.2. Efficacité de la consommation de l'oxygène gazeux piégé dans l'électrode

Nous avons évoqué un fonctionnement de type « électrode de diffusion de gaz » pour caractériser la réponse de consommation du gaz. Les différences observées entre les électrodes ayant des densités de platine faibles et celles ayant des densités de platine élevés résident essentiellement dans le nombre de cycles nécessaires pour atteindre une réponse stable. Il semble donc que c'est la vitesse à laquelle l'oxygène gazeux est consommé qui différencie les deux situations. Ceci est probablement relié à la fois à la **mouillabilité des électrodes** et à la **densité de points triples** dans les électrodes. Celles-ci n'étant pas alimentées en continu comme le serait une électrode de diffusion des gaz le processus de consommation du gaz est supposé se terminer lorsque celui-ci a été entièrement consommé. C'est ce que nous avons voulu évaluer dans les paragraphes suivants.

#### Evaluation de la quantité d'oxygène piégée

Nous avons donc souhaité vérifier que le régime transitoire cessait dès lors que l'oxygène initialement piégé dans nos électrodes était consommé. Nous pouvons appuyer cette hypothèse par l'observation expérimentale de la surface du feutre et de la couche active après les balayages : le feutre et la couche active sont sombres,

comme imprégnées d'électrolyte (Figure 77), par opposition à l'impression initiale (Figure 73).

Du gaz a donc bien été consommé. Nous avons voulu calculer la quantité impliquée, soit précisément la quantité d'oxygène réduite dans la réponse transitoire (rappelons-le, jusqu'à apparition d'un pic de potentiel stable, ce qui est défini comme sa terminaison). La charge consommée dans ces premiers balayages est obtenue par intégration des courbes de voltampérométrie (Figure 77). Dans les exemples donnés ci-dessus, nous calculons dans le cas NP/NT élevé (1/1, 50  $\mu\text{g Pt/cm}^2$ ) une charge cathodique de **520 mC** (somme sur les 3 premiers balayages), et dans le cas NP/NT faible (1/5, 15  $\mu\text{g Pt/cm}^2$ ) nous obtenons **340 mC** (sur les 8 premiers balayages).

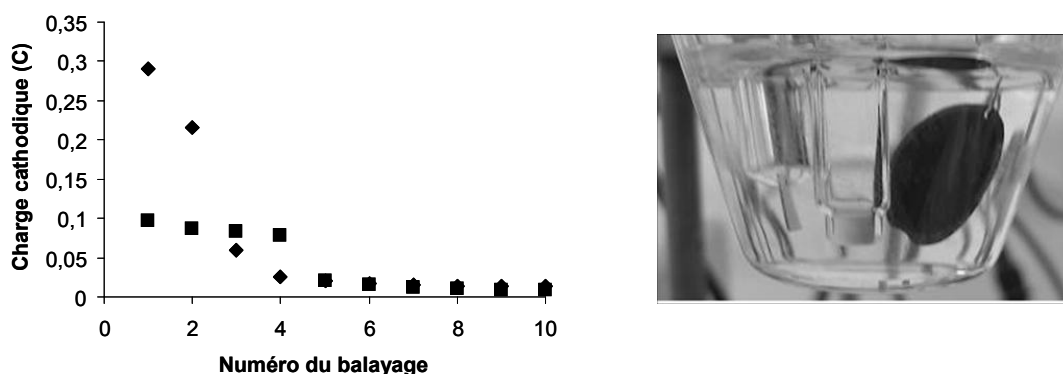


Figure 77 - Charge cathodique consommée par balayage après immersion et bullage d'oxygène pour deux électrodes : 1/1, 10 mL (50  $\mu\text{g Pt/cm}^2$ , losanges) et 1/5, 10 mL (15  $\mu\text{g Pt/cm}^2$ , carrés). A droite, photographie d'une électrode après la première phase : couche active et feutre apparaissent sombres.

L'étude systématique de la charge consommée en régime transitoire a été effectuée. Nous représentons graphiquement les charges cathodiques en fonction du volume filtré et du rapport NP/NT (Figure 78) : nous voyons une augmentation assez significative en fonction du volume filtré et du rapport NP/NT, et une **limite** est située aux alentours de **650 mC**. Cette augmentation peut être due à une quantité d'oxygène piégée plus importante du fait de l'épaisseur croissante de la couche active (jusqu'à 70  $\mu\text{m}$ ). Cela peut aussi être la conséquence d'une plus grande efficacité de la réduction de l'oxygène du fait de l'augmentation de la densité de platine dans l'électrode lorsque le volume filtré est augmenté.

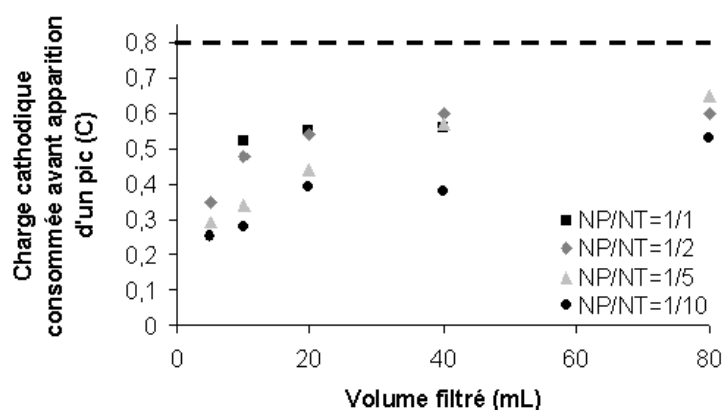


Figure 78 - Charge consommée en fonction du volume filtré et du rapport NP/NT dans la première étape de caractérisation par voltampérométrie cyclique des électrodes. En tirets, charge calculée correspondant à la réduction de la totalité de l'oxygène contenu dans le feutre.

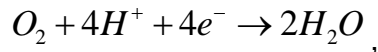
Pour comparaison, nous avons calculé la **quantité d'oxygène initiale**. Elle nécessite de connaître le volume des pores de l'électrode. La porosité du feutre est donnée par :

$$p_f = 1 - \frac{d_{\text{feutre}}}{d_{\text{fibre}}}$$

Où  $d_{\text{feutre}}$  est la densité du feutre (matériau poreux) et  $d_{\text{fibre}}$  la densité d'une fibre de carbone (matériau « massif »). Avec les données du fournisseur nous calculons la densité du feutre, et en utilisant des données de densité des fibres de carbone classiques (1,8 à 2) nous calculons  $p_f$ . Nous obtenons  $p_f=72$  à 76 %. Un échantillon découpé de  $r = 1$  cm de rayon et de 200  $\mu\text{m}$  d'épaisseur comme ceux utilisés ici possède donc un volume de vide :

$$v_v = p_f \pi r^2 e$$

Nous trouvons  $v_v = 0,050 \text{ cm}^3$ , soit une quantité d'oxygène piégée  $n=2,1 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$ . Si cet oxygène est réduit en eau totalement suivant la demi-équation rédox classique :



la charge écoulee  $Q$  sera :  $Q = 4Fn = 810 \text{ mC}$ .

En estimant le volume de pores rempli par le PTFE (densité 2,2) à hauteur de 10  $\text{g/m}^2$  (données fournisseur) nous trouvons une valeur de **780 mC**.

Nous constatons que les valeurs mesurées de quantité d'oxygène pendant le régime transitoire sont inférieures à la valeur calculée d'oxygène initiale mais l'ordre de grandeur est le même. Cela pourrait-il venir de l'inefficacité du remplissage des pores par bullage de l'oxygène gazeux ? Des balayages directs sans bullage d'oxygène pur (donc **en présence d'air dans le feutre**, soit 5 fois moins d'oxygène qu'après bullage) avec des électrodes Pt-1/NT 1/1, 10 mL filtrés sur feutre ont donné des valeurs de charges consommées typiques de **100-150 mC**, contre **520-600 mC** après bullage d'oxygène pur pendant 20 minutes. Il y a donc un bon accord avec une quantité d'oxygène 5 fois moins importante sans bullage d'oxygène. D'autre part en l'absence de bullage d'oxygène pur, l'observation du feutre après consommation du gaz laisse clairement apparaître la présence de gaz résiduel (azote) dans les porosités : son aspect est gris clair, voire brillant par endroits. Un bullage de 20 minutes d'oxygène pur suffit bien à chasser l'azote.

Il y aurait bien **transition dès lors qu'une quantité d'oxygène comparable à celle piégée initialement dans le feutre est consommée**. Mais la question reste posée de savoir si l'électrode est entièrement imprégnée par l'électrolyte, en profondeur ou à l'échelle des plus petits pores, notamment dans les cas de faibles rapports NP/NT et faibles épaisseurs où la quantité d'oxygène consommée est significativement inférieure à ce que contiendrait initialement le feutre.

Nous n'avons pas représenté les graphes de charge cathodique totale en fonction du volume filtré obtenus pour le rapport NP/NT égal à 1/100. En effet, nous avons constaté que suivant les cas, le mouillage initial (juste après l'immersion) n'était pas suffisant et conduisait à des phases de « consommation du gaz » extrêmement lentes : même après un nombre de balayages parfois supérieur à 200 il a été difficile de voir une transition dans les voltampérogrammes, les courants étant faibles et variant peu, alors que le film de gaz à la surface de l'électrode semblait disparaître mais que la couche active et le feutre gardaient une teinte plutôt claire en

comparaison de ce que nous avons montré en Figure 77. Il a parfois été possible d'obtenir un mouillage « rapide » sur quelques dizaines de balayages, similaire au cas du rapport 1/10 (Figure 79). Les valeurs de charges totales obtenues dans ces cas-là sont proches de celles données dans la Figure 78 (0,45 C pour l'échantillon présenté). Cependant, retenons que pour la majorité des électrodes de rapport NP/NT égal à 1/100, l'imprégnation par consommation du gaz ne nous a d'emblée pas paru aussi efficace que pour les autres rapports NP/NT. Le nombre de points triples n'est probablement pas assez élevé (en lien avec la faible quantité de platine) pour que la réduction de l'oxygène soit efficace et rapide, et le comportement de ces électrodes serait alors plus proche d'électrodes sans platine (avec des nanotubes seuls la consommation du gaz est aussi extrêmement lente, du fait de la très faible activité du carbone vis-à-vis de la réduction de l'oxygène).

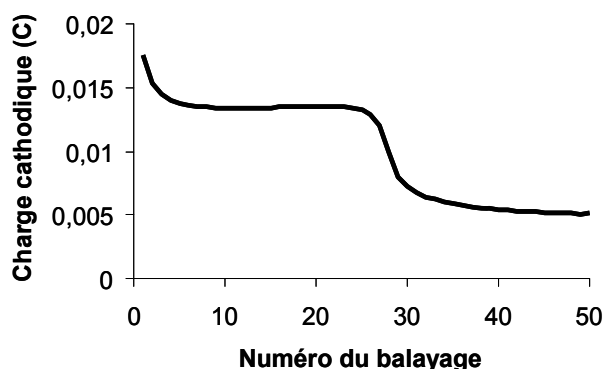


Figure 79 - Charge cathodique consommée par balayage après immersion et bullage d'oxygène pour un échantillon NP Pt-1 / NT 1/100, 10 mL.

Une fois établie, dans la grande majorité des cas, la faisabilité du procédé d'imprégnation par consommation du gaz, nous avons ensuite identifié deux phénomènes pouvant provoquer une imprégnation efficace, et évalué leur part respective. D'abord, l'envahissement des pores de l'électrode par l'électrolyte peut être provoqué par la **chute de pression** dans l'électrode consécutive à la baisse de la quantité d'oxygène. Ensuite la **production d'eau** par la réaction de réduction de l'oxygène peut expliquer le mouillage des pores.

#### Part de l'imprégnation due à la chute de pression dans l'électrode

Dans de rares cas (comme NP/NT=1), l'électrolyte semble *spontanément* pénétrer dans la couche active en profondeur après immersion de l'électrode. Mais même dans ces cas-là, le feutre reste rempli de gaz et l'interface feutre / couche active n'est probablement pas totalement mouillée. Lors des premiers balayages nous consommons de l'oxygène dans l'électrode, il y a donc une **diminution progressive de pression** dans les pores. Lorsque l'électrolyte ne mouille pas la couche active, cette baisse de pression pourrait servir à faire pénétrer le liquide en **compensant les forces de capillarité dans les pores**. Plus la dépression est importante et plus les pores de petite taille vont se remplir, en accord avec la loi de Laplace : pour remplir les pores de rayon  $r$  il faudrait que s'établisse à l'intérieur des pores une dépression inférieure ou égale à :

$$\Delta P = P - P_{atm} = \frac{2\gamma \cos \theta}{r}$$

Où  $\gamma$  est la tension superficielle de l'interface électrolyte-air (l'électrolyte sera ici assimilé à de l'eau pure :  $\gamma = 73 \text{ mN.m}^{-1}$ )

Le terme  $\cos\theta$  est négatif lorsque le liquide ne mouille pas le solide, et c'est donc bien une dépression ( $\Delta P < 0$ ) qu'il doit s'établir à l'intérieur des pores. Ici,  $\theta$  est l'angle de contact « intrinsèque » de l'électrolyte avec une surface de nanotube « plane ». Compte tenu du fait qu'un nanotube est par définition courbé, nous ne pouvons connaître cet angle. Tout au plus pouvons-nous supposer que cet angle est proche de celui de l'eau et du graphite. De même, nous ne pouvons pas connaître l'angle que ferait l'eau avec une surface de nanoparticule de platine enrobée. Nous savons cependant que les dépôts de nanotubes sont hydrophobes, et les observations effectuées montrent que la présence de nanoparticules Pt-1 à leur surface atténue leur hydrophobie. En prenant les valeurs du graphite, pour lequel l'angle de contact est de  $120^\circ$ , nous calculons les dépressions minimales devant s'exercer dans un capillaire pour envahir des pores de rayons donnés. Par exemple, avec les valeurs (en ordre de grandeur) retenues respectivement pour le feutre et les nanotubes ( $50\ \mu\text{m}$  pour le feutre,  $50\ \text{nm} < r < 500\ \text{nm}$  pour les nanotubes), nous calculons des dépressions de  $-1,5 \cdot 10^3\ \text{Pa}$  pour le feutre et telles que  $-1,5 \cdot 10^6 < \Delta P < -1,5 \cdot 10^5\ \text{Pa}$  pour les nanotubes. Pour le feutre cela correspond à moins de 2% de la pression atmosphérique, c'est-à-dire que la consommation de 2% de l'oxygène présent initialement suffirait à provoquer le début d'envahissement des pores. En revanche pour les dépôts de NP/NT l'ordre de grandeur serait au pire celui de 1 à 10 fois la pression atmosphérique. **S'il semble donc facile d'envahir les pores du feutre par consommation du gaz, il n'en est rien pour les pores des dépôts NP/NT qui nécessiteraient des dépressions jusque dix fois supérieures à la pression atmosphérique s'il n'y a pas mouillage spontané de la couche !**

#### **Part de l'imprégnation due à la production d'eau liquide par la réaction de réduction de l'oxygène**

L'autre phénomène pouvant provoquer l'imprégnation par consommation du gaz est la production d'eau (liquide) par la réaction de réduction de l'oxygène. Calculons le volume d'eau produite si tout l'oxygène du feutre était réduit :  $n_{\text{eau}} = 2n_{\text{Ox}} = 4,2 \cdot 10^{-6}$  mol, soit  $v_{\text{eau}} = 7,2 \cdot 10^{-5}\ \text{cm}^3$ . Or le volume de la couche active est au moins celui d'un cylindre de  $10\ \mu\text{m}$  d'épaisseur typiquement (pour 10 mL filtrés), et de base  $2,3\ \text{cm}^2$  ce qui fait un volume de  $2,3 \cdot 10^{-3}\ \text{cm}^3$ . Il faut retirer à ce volume le volume occupé par les nanotubes de carbone. La densité des nanotubes de carbone est de 2,2 pour des nanotubes bruts. Pour une masse déposée identique de 0,2 mg sur feutre correspondant à 10 mL filtrés, un volume de l'ordre de  $1 \cdot 10^{-4}\ \text{cm}^3$  est occupé, ce qui est négligeable devant le volume total de la couche active (la porosité d'une couche de nanotubes est alors de l'ordre de 95 %). Le volume de vide dans la couche active est donc est très supérieur au volume d'eau produite : **cette eau produite ne peut pas expliquer l'imprégnation éventuelle de l'électrode.**

Les ordres de grandeur évalués ici laissent supposer que seule la chute de pression pourrait provoquer l'imprégnation de l'électrode par consommation du gaz. **Suivant le caractère plus ou moins hydrophile de nos couches actives, cette imprégnation serait donc plus ou moins efficace.** Nous allons devoir déterminer si nos électrodes sont complètement imprégnées dans ces conditions **uniquement par mesures électrochimiques** par comparaison avec le mouillage à l'éthanol.

#### *III.II.2.3. Conclusion et ouverture*

Nous venons de voir que le procédé d'imprégnation des électrodes par consommation du gaz conduit à deux types de réponses (transitoire et permanente).

Le premier type de réponse correspond à une alimentation des sites catalytiques par le réactif (oxygène) gazeux piégé dans l'électrode et à sa consommation au niveau de points triples. Deux comportements ont été distingués dans ce procédé de consommation du gaz suivant le rapport NP/NT. Il apparaît que la consommation du gaz est plus efficace dans le cas des rapports NP/NT élevés que dans celui des rapports NP/NT faibles. Nous pouvons relier la durée de cette phase de consommation du gaz à la densité de point triples dans l'électrode qui dépend à la fois de sa mouillabilité et de sa densité de platine. Le second type de réponse apparaît lorsque nous avons consommé une partie significative du réservoir d'oxygène contenu dans l'électrode. Il est caractérisé par un **pic de courant apparaissant à un potentiel donné et stable**. Afin de tirer parti des informations données par ce pic de courant, c'est cette réponse que nous avons étudié en profondeur.

Devant les questions soulevées par ce procédé d'imprégnation de l'électrode principalement aux faibles rapports NP/NT, nous allons le comparer à un autre procédé (imprégnation par mouillage à l'éthanol, fin Annexe 4. ) et caractériser ces procédés par mesures électrochimiques de voltampérométrie cyclique, en réduction de l'oxygène aqueux et en solution désoxygénée.

### III.III. Voltampérométrie cyclique : paramètres classiques et adaptation à nos électrodes

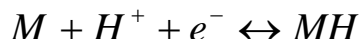
Les quelques points évoqués ci-dessus ont permis de mettre en évidence l'intérêt fondamental de notre étude, qui est d'obtenir les caractéristiques des réponses de voltampérométrie cyclique d'électrodes poreuses composites NP/NT / feutre en fonction de la densité de platine. Il nous faut pour cela réaliser une imprégnation totale de ces électrodes par l'électrolyte, pour étudier d'une part la réduction de l'oxygène dissous (**électrolyte saturé d'oxygène** aqueux), d'autre part les phénomènes visibles lorsque l'**électrolyte est** désoxygéné (l'adsorption-désorption des protons, la réduction de l'oxygène masquant ces phénomènes)

La voltampérométrie cyclique est une méthode très utilisée en électrochimie pour déterminer l'activité d'une électrode vis-à-vis d'une réaction donnée. Elle utilise des **balayages cycliques de potentiel** à une vitesse (en V/s) donnée constante, permettant de réaliser les réactions électrochimiques. Le lecteur se reportera en Annexe 4 pour des détails sur l'appareillage et les protocoles de mesure utilisés dans ce travail. Nous présentons ici les **paramètres classiques** qui sont déterminés par cette technique sur une **électrode plane**, en prenant l'exemple d'une électrode de platine polycristalline dont la surface n'est pas couverte de molécules organiques. Nous dirons également comment nous avons utilisé les outils disponibles et éventuellement comment nous les avons exploités pour tirer des paramètres caractéristiques en fonction de la densité de platine dans les systèmes particuliers que sont nos électrodes composites poreuses. Tout ceci est dit sous réserve que ces outils soient utilisables, ce que nous verrons dans la partie suivante. Rappelons que l'enjeu de telles études est en particulier la **détermination d'aires caractéristiques efficaces** dans le cas d'électrodes contenant un catalyseur, et que si ce dernier est finement divisé les aires efficaces doivent être supérieures à l'aire géométrique macroscopique de l'électrode.



### III.III.1. Aire électroactive

Une des premières mesures classiques réalisée pour caractériser un catalyseur de PAC à base de platine est celle de l'aire électroactive  $A_{el}$ . Elle repose sur une spécificité qu'ont les métaux catalyseurs de la famille du platine d'adsorber électrochimiquement l'hydrogène à leur surface. Les mesures se passent dans le milieu électrolytique seul (désoxygéné). En milieu acide les ions  $H^+$  présents sont adsorbés puis désorbés suivant l'équation :



Cela se manifeste sur les courbes obtenues par des pics et épaulements de courant entre 0 et 0,4 V (Figure 80).

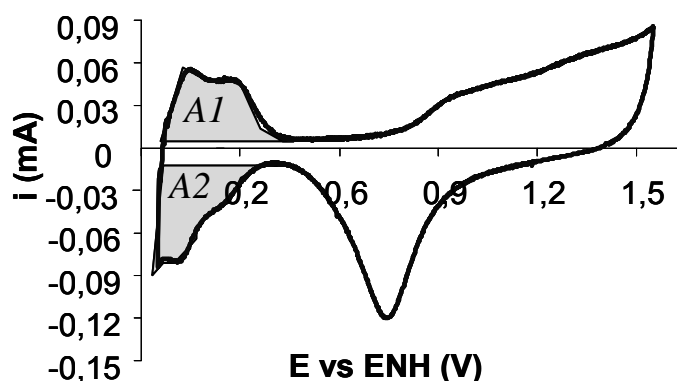


Figure 80 - Voltampérogramme expérimental sur électrode de platine polycristallin dans  $HClO_4$  1M désoxygéné par bullage d'argon - Vitesse de balayage 100 mV/s.

L'activité électrocatalytique du platine est ainsi classiquement évaluée : les charges électriques correspondantes aux pics de courant sont obtenues par intégration des courants à l'aller (adsorption – A2) et au retour (désorption – A1) ; les deux valeurs absolues des intégrales A1 et A2 doivent être proches (l'adsorption-désorption de protons est réversible sur le platine) et la moyenne est déterminée. En supposant qu'il se dépose une monocouche d'atomes d'hydrogène à la surface du catalyseur suivant la réaction donnée, la surface de platine électroactive, c'est-à-dire celle ayant servi à adsorber des protons, en est déduite. Pour le platine polycristallin nu, cette valeur a été fixée à  $Q_H = 210 \mu C/cm^2$ , mais elle dépend des plans cristallins présents en surface<sup>86 87</sup>. De cette valeur moyenne de  $Q_H$  est déduite l'aire électroactive  $A_{el}$  de la surface étudiée. Elle serait égale à l'aire géométrique dans le cas d'une électrode plane parfaitement polie. Les effets de rugosité peuvent faire que des valeurs plus élevées sont souvent trouvées. Le calcul de l'aire électroactive à une vitesse de balayage  $\nu$  donnée s'obtient donc par :

$$A_{el} = \frac{|A1| + |A2|}{2\nu Q_H}$$

L'adsorption-désorption des ions  $H^+$  n'est pas limitée par la diffusion, la concentration en réactif étant très élevée. L'étude de ce phénomène s'applique alors sans problème à la détermination de surfaces électroactives d'électrodes poreuses, les ions  $H^+$  étant à tout instant disponible en quantité égale en tout point à l'intérieur de l'électrode. Nous avons donc utilisé ce type d'expérience pour caractériser nos

électrodes en fonction de la densité surfacique de platine. Cependant, nous verrons que le fait d'avoir un **catalyseur de platine enrobé** de molécules rend ce type de mesure **imprécis** et finalement **peu fiable** en particulier lorsque les densités de platine sont faibles. C'est ce qui nous a conduit à exploiter les équations établies pour la voltampérométrie cyclique dans le cas simple d'une électrode plane et dans le cadre de la couche limite de diffusion pour la **réduction de l'oxygène**.

### III.III.2. Courant capacitif

Sur le voltampérogramme d'électrode de platine, nous distinguons une zone située vers le milieu (entre 0,4 et 0,8 V, dans la partie supérieure) où existe un faible courant résiduel quasiment indépendant du potentiel (donc du temps en voltampérométrie cyclique). Il s'agit d'un courant non attribuable à un échange d'électrons, mais correspondant à la constitution à la surface de l'électrode d'une couche ionique. Il confère à l'électrode un comportement analogue à celui de la charge-décharge d'un condensateur. Ce courant est appelé courant capacitif et sera noté  $i_c$  (Figure 81). Comme c'est un phénomène se produisant aux interfaces électrode-électrolyte, son étude peut permettre d'accéder à une caractérisation des propriétés de surface des matériaux mis en jeu dans l'électrode.

Il est démontré<sup>88</sup> que pour un condensateur soumis à une rampe de tension variant avec le temps en  $\nu t$  comme en voltampérométrie cyclique ( $\nu$  vitesse de balayage), le courant dans le circuit devient rapidement égal à  $K\nu$ ,  $K$  étant la capacité du condensateur ; plus précisément,  $E_i$  étant le potentiel initial et  $R_s$  étant la résistance équivalente du montage (résistance de la solution principalement) :

$$i_c = K\nu + \left( \frac{E_i}{R_s} - K\nu \right) e^{-\frac{t}{R_s K}}$$

Cela signifie que la valeur stationnaire est atteinte dès que  $t \gg R_s K$ . Avec des valeurs de  $R_s$  typiques de quelques ohms, et de capacités de quelques dizaines de millifarads (voir p.100), la constante de temps  $R_s K$  est comprise entre 1 et 10 ms, ce qui est très inférieur à la durée d'un voltampérogramme (quelques secondes à quelques minutes suivant la vitesse de balayage). La valeur stationnaire sera donc atteinte sur l'ensemble du voltampérogramme. De même que l'aire électroactive, le courant capacitif est indépendant de tout phénomène de diffusion d'espèces réactives. Sa mesure peut donc être effectuée sur des électrodes poreuses.

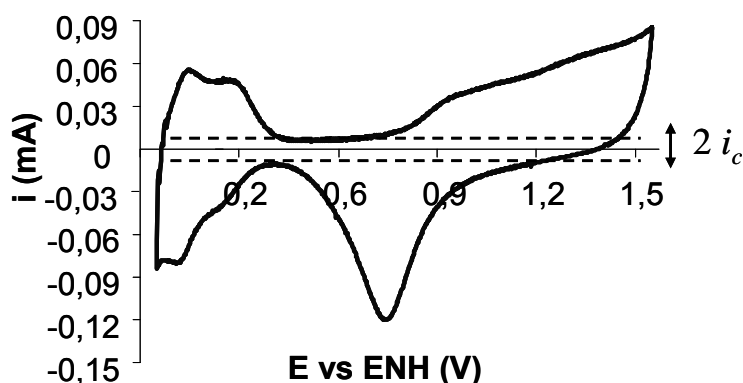


Figure 81 - Courant capacitif visible sur un voltampérogramme d'électrode de platine en électrolyte désoxygéné.

### III.III.3. Paramètre cinétique pour la réduction de l'oxygène

Les deux paramètres aire électroactive  $A_{el}$  et courant capacitif  $i_c$  se déterminent en l'absence d'oxygène dissous dans l'électrolyte. **Lorsque de l'oxygène dissous est présent**, un balayage de potentiel conduit à sa réduction et à l'**apparition d'un pic**. Les caractéristiques de ce pic (valeur du courant  $i_p$  et du potentiel au pic  $E_p$ ) sont connues théoriquement pour une électrode plane et un système irréversible tel que  $O_2/H_2O$  (voir aussi Annexe 3. ).

$$E_p - E^{0'} = -\frac{RT}{\alpha n_a F} \left[ 0,78 + \ln\left(\frac{D_o^{1/2}}{k_0}\right) + \ln\left(\frac{\alpha n_a F}{RT}\right)^{1/2} \right] - \frac{RT}{2\alpha n_a F} \ln v \quad (1)$$

$$i_p = 0,496 n F^{3/2} \left( \frac{\alpha n_a D_o}{RT} \right)^{1/2} A C_o^* v^{1/2} \quad (2)$$

Dans ces formules,  $\alpha$  est le facteur de symétrie de la réaction électrochimique,  $A$  est l'aire géométrique de l'électrode,  $C_o^*$  est la concentration en réactif,  $D_o$  est le coefficient de diffusion du réactif dissous dans l'électrolyte,  $E^{0'}$  est le potentiel standard apparent du couple rédox considéré,  $F$  est la constante de Faraday,  $k_0$  est la constante de réaction intrinsèque de la réaction électrochimique,  $n$  est le nombre total d'électrons échangés dans le mécanisme électrochimique,  $n_a$  est le nombre d'électrons échangés dans l'étape cinétiquement limitante du mécanisme électrochimique,  $R$  est la constante des gaz parfaits,  $T$  est la température,  $v$  la vitesse de balayage.

Nous remarquons **que  $i_p$  varie linéairement avec la racine carrée de la vitesse de balayage, et  $E_p$  varie linéairement avec le logarithme de la vitesse de balayage**. La détermination des pentes des graphes  $i_p(v)$  et  $E_p(v)$  est souvent utilisée pour calculer les valeurs des paramètres  $D_o$ ,  $n_a$ ,  $\alpha$  et  $k_0$  (en supposant connus deux d'entre eux). Le courant de pic varie aussi linéairement avec la concentration en réactif. Lorsque le système est plus rapide (augmentation de  $k_0$ ) ou lorsque la diffusion est plus lente (diminution de  $D_o$ ), le pic se déplace vers des potentiels plus proches du potentiel standard  $E^{0'}$ . Enfin, une diffusion plus rapide provoque une augmentation du courant de pic. Ces remarques sont à retenir pour les discussions en fin de chapitre. Dans ce travail, nous avons adapté l'expression (1) du potentiel de pic donnée par la littérature et nous l'avons utilisée sous la forme suivante :

$$E_p = q + p(-\ln v)$$

avec :

$$p = \frac{RT}{2\alpha n_a F}$$

$$q = E^{0'} - \frac{RT}{\alpha n_a F} \left[ 0,78 + \ln\left(\frac{D_o^{1/2}}{k_0}\right) + \ln\left(\frac{\alpha n_a F}{RT}\right)^{1/2} \right]$$

$p$  sera la pente de la droite observée en traçant le potentiel de pic en fonction du logarithme de la vitesse de balayage. Le paramètre  $q$ , ordonnée à l'origine de la droite, regroupe plusieurs termes. Nous fixons  $D_o$  à la valeur du coefficient de diffusion de l'oxygène dissous dans l'eau ( $1,9 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ ).

Nous allons voir que **le paramètre  $q$  va varier avec la densité de platine** dans nos électrodes. En regardant l'équation donnant  $q$  et compte tenu de ce sur quoi nous pouvons agir expérimentalement, nous supposons que les variations observées de  $q$  seront essentiellement liées à celles de  $k_0$ . En effet dans des électrodes à grands facteurs de rugosité (rapport de la surface de catalyseur réelle à la surface géométrique macroscopique correspondante), la constante de réaction à introduire serait une constante effective, tenant compte de l'augmentation du nombre de sites catalytiques avec la rugosité<sup>6 89</sup>. Ici, la rugosité est directement liée à la densité de platine. En revanche le produit  $\alpha n_a$ , autre donnée cinétique, est intrinsèque à un matériau, qu'il soit finement divisé ou non. Cependant, remonter à une valeur de  $k_0$  à partir de  $q$  serait sans doute imprécis et n'aurait pas grand intérêt. En revanche, comparer entre elles les valeurs de  $q$  dans nos systèmes suffirait à caractériser leur efficacité du point de vue de la cinétique de réduction de l'oxygène. Le paramètre  $q$  sera donc retenu comme un « **paramètre cinétique** » servant à caractériser nos électrodes en fonction de leur densité de platine vis-à-vis de la réduction de l'oxygène.

### III.III.4. Aire de diffusion pour la réduction de l'oxygène

Pour le courant de pic  $i_p$  (2), il y a **proportionnalité en fonction de la surface géométrique  $A$  de l'électrode dans le cas d'une électrode plane**, la totalité de cette surface étant accessible à l'espèce réactive, et de manière identique en tout point. Mais dans une électrode poreuse nous ne connaissons pas l'aire d'électrode accessible dans une réaction électrochimique limitée par la diffusion de l'espèce réactive comme la réduction de l'oxygène aqueux. En effet, cette **diffusion** a lieu à la fois **dans l'électrolyte et dans la profondeur de l'électrode**. La surface d'électrode active dépend alors de la présence ou non d'oxygène en profondeur à un instant donné. En supposant toujours la proportionnalité du courant de pic avec une surface, nous introduisons l'aire de diffusion  $A_{diff}$ <sup>89</sup>. **Cette aire est en quelque sorte l'aire de catalyseur (platine) à laquelle l'oxygène a accès** (vers laquelle l'oxygène diffuse) **et où il peut réagir**. Elle nous renseigne sur l'efficacité de l'électrode. Ayant posé :

$$p = \frac{RT}{2\alpha n_a F}$$

Nous pouvons alors exprimer le courant de pic  $i_p$  (2) en fonction de  $p$  :

$$i_p = 0,35nF \left( \frac{D_o}{p} \right)^{1/2} C_o^* A v^{1/2}$$

Puis, en posant :

$$K(p) = 0,35nF \left( \frac{D_o}{p} \right)^{1/2} C_o^*$$

Nous obtenons :

$$i_p = K(p)A_{diff}v^{1/2}$$

Par ailleurs,  $i_p$  est proportionnel à la concentration d'oxygène dans la solution  $C_o^*$  (loin de l'électrode). En posant :

$$K'(p) = 0,35nF\left(\frac{D_o v}{p}\right)^{1/2}$$

Nous obtenons alors l'expression de  $i_p$  sous la forme :

$$i_p = K'(p)A_{diff}C_o^*$$

La méthode de détermination de  $A_{diff}$  pour une électrode donnée a consisté en la mesure de la pente  $p$  par les variations de  $E_p$  en fonction de  $\ln v$ . En supposant connu  $D_o$  (coefficient de diffusion de  $O_2$  dans l'eau) et en mesurant  $C_o^*$ , nous pouvons calculer  $K(p)$  et  $K'(p)$ . Nous mesurons ensuite la pente de  $i_p$  en fonction de  $v^{1/2}$ , qui vaut théoriquement  $K(p)A_{diff}$ . Nous en déduisons  $A_{diff}$ . Les valeurs de  $A_{diff}$  peuvent également être obtenues en mesurant la pente  $K'(p)A_{diff}$  de l'expression de  $i_p$  en fonction de  $C_o^*$ . Dans la suite, nous verrons que nous avons déterminé les aires de diffusion pour les différentes compositions d'électrodes. Les valeurs ont principalement été obtenues à partir de l'étude en fonction de la vitesse de balayage, mais le fait de pouvoir déterminer indépendamment la même aire de diffusion à partir des variations de concentration d'oxygène a été un moyen de vérification très intéressant de la cohérence de notre approche.

### III.IV. Etude par voltampérométrie cyclique des électrodes NP/NT / feutre imprégnées d'électrolyte

#### III.IV.1. Mesure des aires électroactives par adsorption-désorption des protons

Nous rappelons que l'aire électroactive est déduite des courants d'adsorption-désorption des ions  $H^+$  en voltampérométrie cyclique en solution désoxygénée. Le phénomène d'adsorption-désorption des ions  $H^+$  est propre aux métaux catalyseurs de la famille du platine, et est dépendant des caractéristiques de surface de ces derniers.

##### III.IV.1.1. Voltampérogrammes typiques des électrodes NP Pt-1/NT / feutre

Concernant la surface électroactive, les études sur films de Langmuir-Blodgett ont montré la **réponse particulière des électrodes en adsorption-désorption des protons**<sup>25</sup>. Nous avons retrouvé dans nos études cette caractéristique. Nous avons en effet vérifié systématiquement l'allure des voltampérogrammes dans le domaine d'adsorption-désorption des protons pour les composites NP/NT sur feutre avec les nanoparticules Pt-1, après imprégnation des électrodes par l'une des deux méthodes

et élimination de l'oxygène aqueux de la solution. Nous avons constaté que l'allure des voltampérogrammes était très différente de celle d'une électrode plane de platine nu (Figure 82). Cela est vraisemblablement due à la présence de la couronne organique qui aurait un effet inhibiteur, *a priori*, de l'adsorption électrochimique : certains sites catalytiques seraient en effet bloqués par la présence de la couronne, et d'autres pourraient voir leur accès restreint par l'encombrement stérique de la couronne.

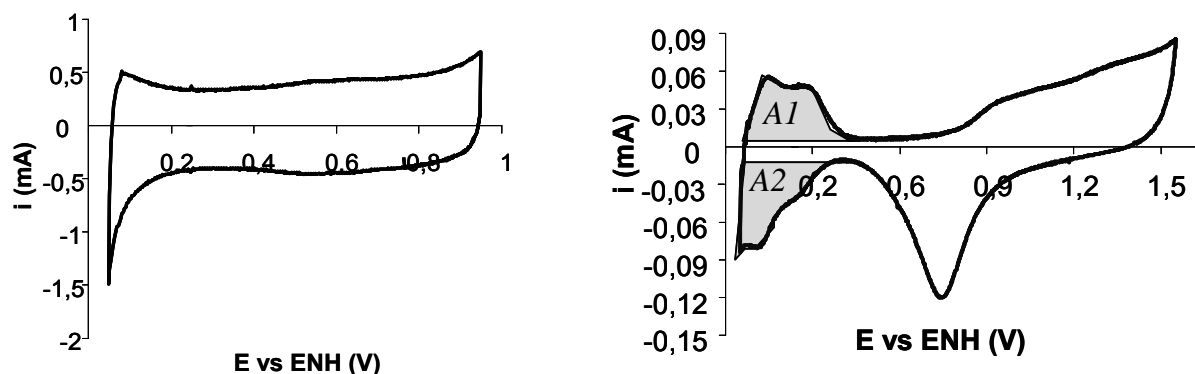


Figure 82 - Voltampérogramme typique d'un échantillon NP Pt-1 / NT 1/1, 10 mL (50 µg Pt/cm²) après imprégnation par consommation du gaz (à gauche) et de platine polycristallin (à droite) dans une solution désoxygénée à l'argon, 100 mV/s.

La présence d'un fort courant capacitif est à souligner, mais d'autres différences importantes sont à souligner. Tout d'abord il n'y a **pas de structuration** de la partie adsorption-désorption de l'hydrogène: pas de pics ou d'épaulements caractéristiques des faces cristallines du platine. Nous relevons aussi la **dissymétrie apparente entre adsorption et désorption**. Les calculs montrent effectivement qu' $A1$  n'est pas égale à  $A2$ . De plus, les valeurs de surface déduites de  $A1$  et  $A2$  sont très faibles, à tel point qu'elles sont nettement inférieures à la surface géométrique macroscopique de l'électrode ( $A_{el}(A1) = 0,56 \text{ cm}^2$  et  $A_{el}(A2) = 1,83 \text{ cm}^2$  pour l'échantillon présenté, pour  $2,5 \text{ cm}^2$  de surface macroscopique de couche active). Elles apparaissent encore plus faibles si nous les comparons à la surface développée par les nanoparticules. La surface spécifique de platine pur disponible peut ainsi être estimée par un calcul. Elle vaut, pour des objets assimilés à des sphères ( $\rho_{Pt}$  étant la densité du platine massif) :

$$S_s = \frac{4\pi \frac{d^2}{4}}{\frac{4}{3}\pi \frac{d^3}{8} \rho_{Pt}} = \frac{6}{\rho_{Pt} d}$$

Avec  $d = 2 \text{ nm}$  nous avons  $S_s = 143 \text{ m}^2/\text{g}$ . Sur la Figure 82, la densité de platine étant de  $50 \text{ µg}/\text{cm}^2$  et la surface macroscopique de  $2,5 \text{ cm}^2$ , nous avons des valeurs respectives (à partir de  $A1$  et  $A2$ ) de  $0,45$  et  $1,5 \text{ m}^2/\text{g}$  de surface électroactive spécifique. Les aires mesurées sont donc négligeables devant cette aire théorique. Ce résultat est attribué à un effet de la couronne organique, qui inhiberait donc fortement l'adsorption-désorption des protons. Nous déduisons de cette étude et des caractéristiques particulières du voltampérogramme dans la zone d'adsorption-désorption des protons que nous ne pouvons pas évaluer par cette méthode une aire électroactive représentative de nos électrodes dans l'absolu. Cependant, quelle que

soit la signification de ces valeurs d'aires, nous les utiliserons tout de même pour comparer de manière relative nos systèmes entre eux, en fixant arbitrairement la borne inférieure de potentiel à la même valeur que pour une électrode plane (-0,2 V vs ECSS, soit +0,04 V vs ENH).

### III.IV.1.2. Comparaison des protocoles d'imprégnation : allure des voltampérogrammes en électrolyte désoxygéné

Ce que nous venons de dire pourrait être nuancé selon la méthode d'imprégnation des électrodes utilisée. Nous avons donc comparé les voltampérogrammes en solution désoxygénée des électrodes imprégnées par consommation du gaz et par mouillage à l'éthanol. Nous avons constaté deux tendances différentes selon la composition des électrodes. Ces tendances se dessinent selon les rapports NP/NT élevés (1/1 et 1/2) et les rapports NP/NT faibles (1/5 et 1/10). La méthode d'imprégnation n'a que peu d'effet sur les voltampérogrammes d'échantillons de rapports NP/NT élevés. En revanche, dans le cas des faibles rapports NP/NT, l'effet est important (Figure 83) : nous constatons souvent une très légère augmentation des courants dans la zone d'adsorption-désorption des protons (augmentation de surface électroactive), mais surtout une forte augmentation du courant capacitif.

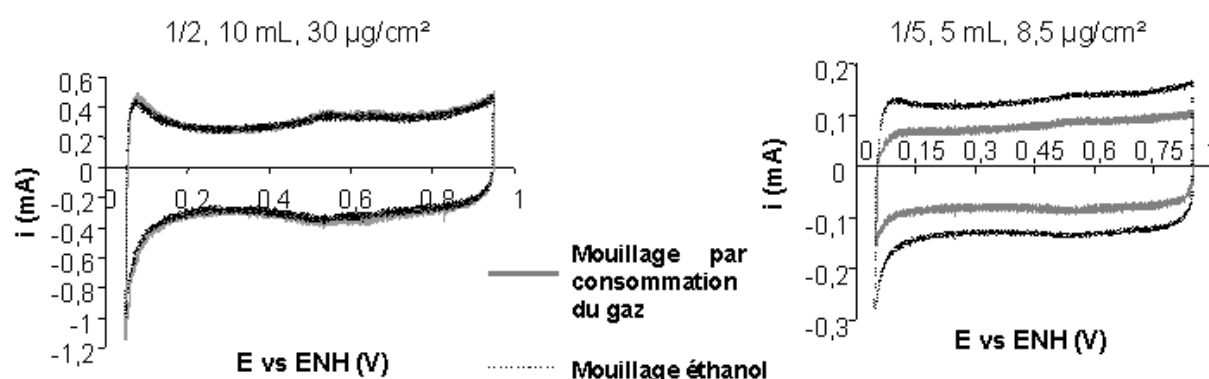


Figure 83 – Voltampérogrammes typiques en solution désoxygénée pour les rapports NP/NT élevés (à gauche) et les rapports NP/NT faibles (à droite) et comparaison des deux méthodes d'imprégnation.

### III.IV.1.3. Bilan sur les aires électroactives

Nous avons mesuré les aires électroactives déduites de  $A1$  et  $A2$  (Figure 82) en fonction du volume filtré et du rapport NP/NT dans nos électrodes et reporté ces valeurs en fonction de la densité de platine mesurée (par exemple pour  $A1$ , Figure 84), pour les deux méthodes d'imprégnation testées.

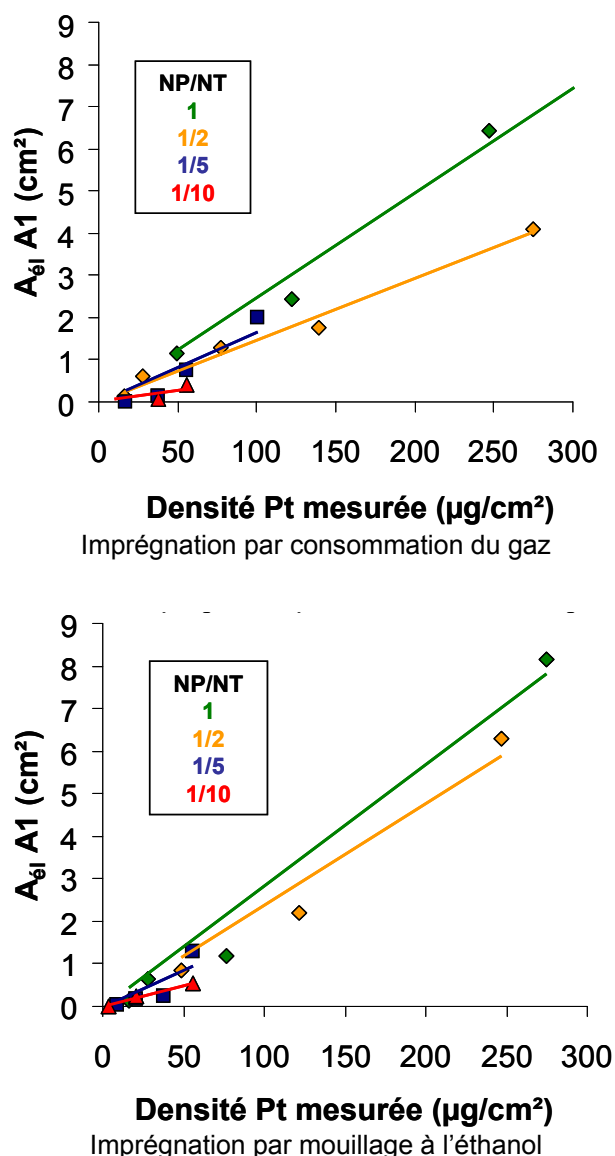


Figure 84 - Aires électroactives déduites des intégrales A1 en fonction de la densité de platine mesurée pour les différents rapports NP Pt-1 / NT, à gauche après imprégnation par consommation du gaz, à droite par mouillage à l'éthanol.

Nous voyons nettement la tendance à la **croissance de l'aire électroactive en fonction de la quantité de platine**. Pour un rapport NP/NT donné, il semblerait même se dessiner une proportionnalité densité de platine/aire électroactive. Mentionnons tout de même que l'aire électroactive est **difficile à mesurer** dans le cas des faibles densités de platine ( $<10\text{-}20 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ), et que les incertitudes sont élevées dans tous les cas. En effet les points s'éloignent fortement du comportement linéaire auquel nous nous attendions. De plus les différents rapports NP/NT présentent des pentes assez différentes. Nous concluons de cette étude que l'aire électroactive a bien le comportement attendu (augmentation proportionnelle à la densité de platine), mais que les incertitudes élevées ne permettent pas de dire plus sur l'effet éventuel du rapport NP/NT. **Nous ne pouvons pas non plus connaître avec précision la surface de catalyseur** accessible par cette mesure. Nous nous remettons aux **aires de diffusion** tirées des études de la réduction de l'oxygène.



Enfin, nous constatons peu de différences entre l'imprégnation par consommation du gaz et par mouillage à l'éthanol, compte tenu de l'incertitude liée à cette méthode de mesure. Certains voltampérogrammes montrent cependant clairement des courants plus élevés après mouillage à l'éthanol dans la partie attribuée à l'adsorption-désorption de protons comme sur la Figure 83.

### III.IV.2. Mesure des courants capacitifs

Après avoir constaté une différence importante de courant capacitif sur certains de nos voltampérogrammes en solution désoxygénée entre les deux méthodes d'imprégnation (Figure 83), nous avons approfondi l'étude de ce paramètre. Rappelons-le, le **courant capacitif** est aussi utile pour **caractériser les propriétés de surface des matériaux** constituant l'électrode et en tant que tel est dépendant de la surface de contact entre l'électrode et l'électrolyte. Ici, avec nos électrodes composites nous pouvons nous attendre à ce que la mesure de ces courants capacitifs dépende des **quantités relatives de nanoparticules et de nanotubes et de la quantité totale de matériau** constituant l'électrode. D'autre part comme l'efficacité de l'imprégnation par consommation du gaz n'est visiblement pas totale dans tous les cas (le plus extrême étant le cas des rapports NP/NT=1/100), cela se verra sur le courant capacitif puisque la surface de contact électrode-électrolyte sera différente de celle obtenue par imprégnation totale (par mouillage à l'éthanol). Nous allons d'abord établir un **modèle simple** de comportement du courant capacitif en fonction de la composition des électrodes et de leur épaisseur, puis nous verrons si les mesures correspondent au comportement prédit par le modèle que nous avons établi. Cela permettra de distinguer clairement les comportements des électrodes en fonction du rapport NP/NT suivant la méthode d'imprégnation utilisée, et de **préciser l'efficacité de l'imprégnation par consommation du gaz**.

#### III.IV.2.1. Modèle de comportement du courant capacitif en fonction de la composition et de l'épaisseur des électrodes

Nous établissons d'abord un modèle simple décrivant le courant capacitif de nos systèmes. Nous travaillerons par **analogie avec des condensateurs** : le système nanoparticules (NP) / nanotubes (NT) / feutre (F) sera représenté par trois condensateurs en parallèle de capacités  $K_{NP}$ ,  $K_{NT}$ ,  $K_F$  traversés par des courants  $i_{NP}$ ,  $i_{NT}$  et  $i_F$ . Le courant capacitif total  $i_c$  sera donc la somme des trois contributions  $i_{NP}$ ,  $i_{NT}$ ,  $i_F$ . Nous pouvons écrire :

$$i_c = i_{NP} + i_{NT} + i_F$$

D'autre part,  $v$  étant la vitesse de balayage en potentiel et  $K$  la capacité équivalente du système, nous avons :

$$i_c = Kv = (K_{NP} + K_{NT} + K_F)v.$$

$K_{NP}$ ,  $K_{NT}$  vont être variables à cause des quantités variables de matériau présentes.  $K_F$  sera fixe, puisqu'on utilise toujours la même quantité de feutre (disques de 2 cm de diamètre). Comment varient  $K_{NP}$  et  $K_{NT}$  en fonction du volume filtré  $V_f$  et du rapport massique NP/NT ? Nous introduisons la notion de **capacité surfacique** de nos matériaux (nanotubes et nanoparticules) :  $K_i = k_i A_i$  (l'indice  $i$

étant soit  $NP$  soit  $NT$ ) où  $A_i$  est la surface de matériau accessible à l'électrolyte (Figure 88).

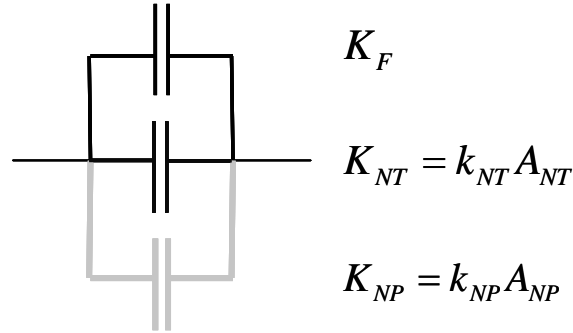


Figure 85 - Le système NP/NT / Feutre vu comme trois condensateurs en parallèle.

Pour les nanotubes, qui sont recouverts de nanoparticules, nous écrirons :

$$A_{NT} = A_{NT}^0 - A_{NP}$$

$A_{NT}^0$  est la surface de nanotubes en contact avec l'électrolyte, en l'absence de nanoparticules. Les surfaces  $A_{NT}^0$  et  $A_{NP}$  peuvent être reliées aux masses de matériaux  $m_i$  et aux surfaces spécifiques  $a_i$  par :

$$A_{NT}^0 = m_{NT} a_{NT}$$

$$A_{NP} = m_{NP} a_{NP}$$

Nous avons donc :

$$i_c = [m_{NP} a_{NP} k_{NP} + (m_{NT} a_{NT} - m_{NP} a_{NP}) k_{NT} + K_F] v$$

Nous regroupons les termes en  $a_{NT}$  et  $a_{NP}$  et nous isolons  $K_F$  :

$$i_c = [(k_{NP} - k_{NT}) a_{NP} m_{NP} + k_{NT} a_{NT} m_{NT}] v + K_F v$$

Les masses  $m_{NP}$  et  $m_{NT}$  sont reliées entre elles par le rapport massique NP/NT :  $NP/NT = m_{NP} / m_{NT}$ . D'autre part la masse  $m_{NT}$  est fixée par la concentration  $C$  de nanotubes dans la dispersion (20 mg/L) et le volume filtré sur l'électrode  $V_f$ :  $m_{NT} = CV_f$ , d'où :

$$i_c = \left[ (k_{NP} - k_{NT}) a_{NP} \frac{NP}{NT} + k_{NT} a_{NT} \right] CV_f v + K_F v$$

**Les graphes  $i_c(V_f)$  représentant le courant capacitif en fonction du volume filtré  $V_f$  seraient donc des droites dont la pente dépend du rapport NP/NT.** C'est l'étude de ces pentes qui va nous permettre de caractériser nos systèmes. En regardant l'expression du courant capacitif, nous voyons que le terme entre crochets représente en fait une **capacité massique** : ce sera la capacité massique globale  $k_m$  du nanocomposite de la couche active.

$$k_m = (k_{NP} - k_{NT}) a_{NP} \frac{NP}{NT} + k_{NT} a_{NT}$$

C'est cette grandeur à laquelle nous allons remonter après avoir déterminé expérimentalement les pentes des courants capacitifs en fonction du volume filtré pour les composites 1/1, 1/2, 1/5, 1/10 et 1/100. La capacité massique  $k_m$  dépend linéairement du rapport NP/NT. Nous pourrions aussi déduire des résultats sur des

électrodes correctement imprégnées les capacités surfaciques  $k_i$  des matériaux composant la couche active, connaissant la surface spécifique des nanotubes  $a_{NT}$  (surface obtenue par mesure BET) et moyennant une estimation sur celle des nanoparticules  $a_{NP}$  (surface d'une sphère de 2 nm). La capacité surfacique des nanotubes  $k_{NT}$  pourra être déterminée indépendamment à partir de mesures sur dépôts de nanotubes bruts ( $NP/NT=0$ ) après imprégnation par mouillage à l'éthanol, seule méthode efficace du fait de l'absence de points triples dans les électrodes ne contenant que du carbone. Celle des nanoparticules  $k_{NP}$  sera déduite de l'étude de la capacité massique en fonction du rapport NP/NT après imprégnation par mouillage à l'éthanol. Nous vérifierons aussi que le courant capacitif constant dû au feutre n'est pas trop élevé pour que nous puissions distinguer les différences entre les couches actives.

### III.IV.2.2. Détermination expérimentale de la capacité surfacique des nanotubes de carbone

Pour déterminer la capacité surfacique  $k_{NT}$  de nos dépôts de nanotubes, nous avons filtré différents volumes de dispersion de nanotubes de la même manière que les associations NP/NT. L'absence de catalyseur (et donc de points triples) dans ces électrodes fait que l'imprégnation par consommation du gaz de ces électrodes n'est pas réalisable. La caractérisation électrochimique a donc été précédée d'une **imprégnation par mouillage à l'éthanol**.

Il faut ici préciser que certains échantillons de nanotubes ont montré dans leurs premiers voltampérogrammes en solution désoxygénée une **réponse temporaire** typique pouvant être éliminée rapidement, sur une quinzaine de balayages, et plus vite encore en agitant l'électrolyte (Figure 86). Ce comportement nous a laissé penser que les signaux observés seraient dus à la présence de fer devenu accessible à l'électrolyte, s'oxydant puis passant en solution sous forme d'ions, la dilution progressive et la faible quantité de fer présente expliquant sans doute la perte assez rapide de ce signal.

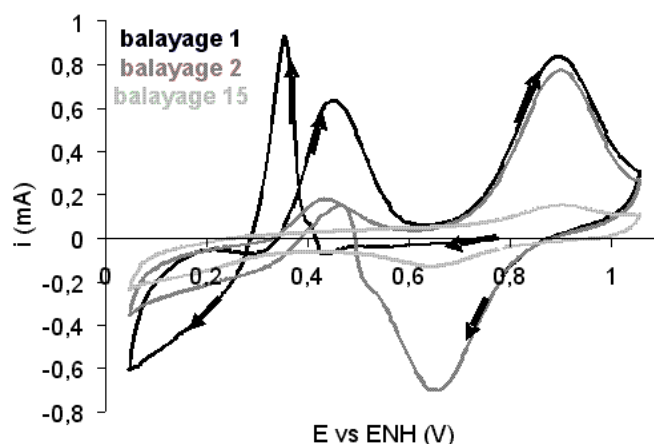


Figure 86 – Voltampérogrammes n°1, 2 et 15 (100 mV/s) d'une électrode comprenant 10 mL de nanotubes filtrés sur feutre de carbone, en solution désoxygénée.

Quoi qu'il en soit, nous obtenons toujours une **réponse de type capacitive reproductible**, qu'il y ait eu réponse temporaire ou non. L'allure des voltampérogrammes est alors conforme à ce que montre la littérature<sup>90</sup>, avec la présence plus ou moins visible de pics réversibles vers 0,6 V vs ENH. La réponse du

feutre seul dans les mêmes conditions d'imprégnation est également montrée (Figure 87). Nous voyons que malgré la masse de feutre beaucoup plus importante que celle de nanotubes (autour de 30 mg contre 0,20 mg pour les nanotubes), la contribution au courant capacitif d'un dépôt de nanotubes de 10 mL filtrés est bien visible. La surface spécifique des nanotubes est suffisamment importante pour que le courant capacitif dû à leur présence puisse être distingué de celui du feutre de carbone.

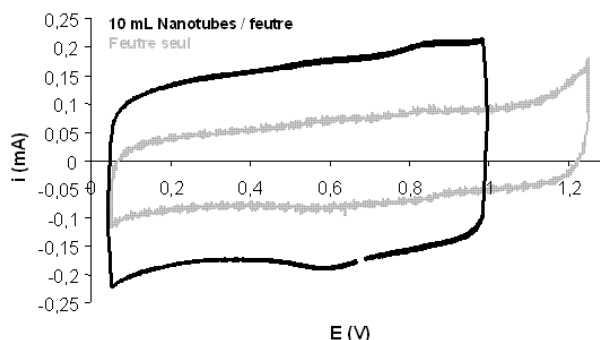


Figure 87 – Voltampérogrammes d'un dépôt de nanotubes sur feutre de carbone (10 mL de dispersion à 20 mg/L filtrés) et du feutre de carbone seul après imprégnation par mouillage à l'éthanol - solution  $\text{HClO}_4$  1 mol/L, désoxygénée par bullage Ar, 100 mV/s.

D'autre part nous avons voulu déterminer la réponse obtenue en l'absence d'imprégnation du feutre. Nous comparons sur la Figure 88 la réponse en solution désoxygénée d'un feutre non imprégné et d'un feutre imprégné. Les courants obtenus dans le cas du feutre non imprégné sont négligeables devant ceux obtenus après imprégnation (rapport 50 à 100 entre les deux situations). L'effet du mouillage est donc clairement visible. Rappelons à ce titre la différence vue sur ce même courant capacitif entre les deux méthodes d'imprégnation : **les électrodes de faibles rapports NP/NT seraient moins bien imprégnées que celles de rapports NP/NT élevés.**

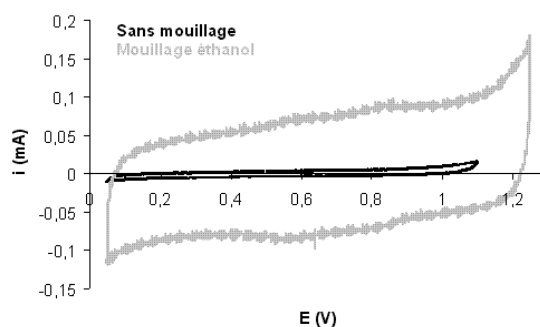


Figure 88 - Voltampérogrammes d'une électrode en feutre de carbone non mouillé et après imprégnation par mouillage à l'éthanol - solution  $\text{HClO}_4$  1 mol/L, désoxygénée par bullage Ar, 100 mV/s.

Les études systématiques de dépôts de nanotubes seuls nous ont enfin permis de vérifier la **linéarité entre leur courant capacitif et le volume filtré** (Figure 89). Le courant capacitif pris est celui mesuré après élimination de l'oxygène par bullage d'argon, à 100 mV/s, sur les balayages allers à 0,3 V vs ENH. La pente de la droite  $i_c(V_f)$  nous donne la valeur de  $k_{NT}$  :

$$i_c = a_{NT} k_{NT} C V_f v + K_F v$$

Nous obtenons  $k_{NT} = 0,097 \text{ F/m}^2$ , et la capacité massique vaut  $k_{NTm} = a_{NT} k_{NT} = 4,9 \text{ F/g}$ .

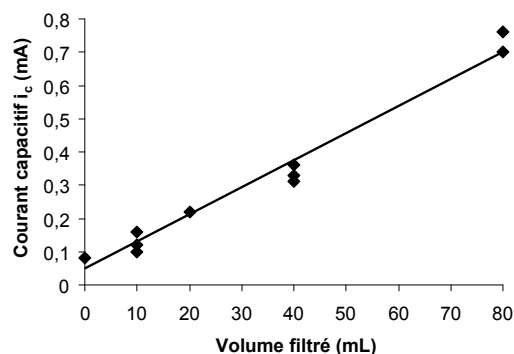


Figure 89 - Graphe du courant capacitif en fonction du volume filtré de dépôts de nanotubes sur feutre de carbone à 100 mV/s et à 0,3 V vs ENH (valeur du balayage négatif).

### III.IV.2.3. Mesures des courants capacitifs en fonction du rapport NP/NT et du volume filtré dans les deux protocoles d'imprégnation

#### Graphes de courant capacitif en fonction du volume filtré obtenus

En faisant varier notre rapport NP/NT et le volume filtré, nous avons vérifié l'allure linéaire des graphes de courant capacitif en fonction du volume filtré par les deux méthodes d'imprégnation (Figure 90).

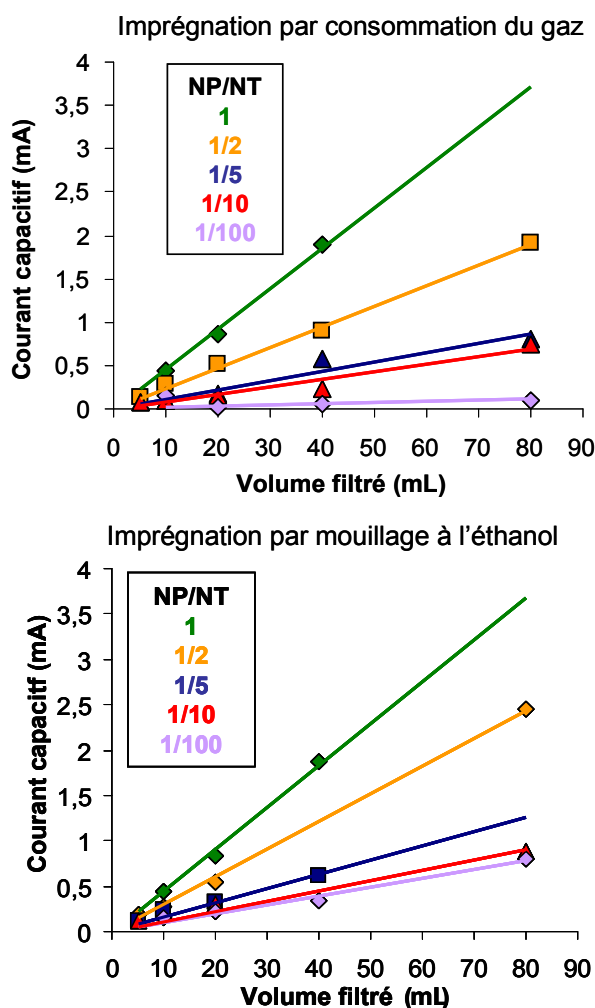


Figure 90 - Courant capacitif  $i_c$  en fonction du volume filtré pour les électrodes NP Pt-1 / NT, obtenus par imprégnation par consommation du gaz (à gauche) et par mouillage à l'éthanol (à droite).

Nous avons précisé que l'imprégnation par consommation du gaz d'électrodes avec des rapports massiques NP/NT de 1/100 était délicate. Les données présentées ici n'ont pas toujours visiblement conduit à une imprégnation (modification de la teinte de l'électrode pas forcément complète et transition dans les voltampérogrammes pas visible). Il est donc connu pour ces électrodes que l'imprégnation par consommation du gaz n'est pas efficace.

Pour le reste des données obtenues par imprégnation par consommation du gaz, nous avons toujours constaté des transitions dans les voltampérogrammes et la nette modification de teinte du feutre. Nous constatons dans ce cadre une linéarité acceptable entre courant capacitif et volume filtré, même si elle semble moins bonne pour les faibles rapports NP/NT (1/100 bien sûr, mais aussi 1/5 et 1/10). Nous voyons aussi une augmentation de la pente des droites en fonction du rapport NP/NT. La comparaison avec les graphes obtenus après imprégnation par mouillage à l'éthanol montre des différences dans les pentes obtenues. Nous déduisons des pentes les valeurs de capacités massiques ( $k_m$ ) des nanocomposites (Tableau 6). Les différences visibles entre les valeurs de  $k_m$  obtenues par les deux méthodes reflètent directement les différences de pentes. Ces différences apparaissent principalement pour les faibles rapports NP/NT. Ainsi, pour les rapports 1/100, 1/10 et 1/5 l'écart entre les valeurs obtenues par les deux méthodes est nettement supérieur à 20%. Pour les composites 1/2, l'écart est de 20%, et pour les composites 1/1 il n'y a quasiment pas de différence. Compte tenu de la précision de la mesure nous considérerons que seules les différences observées pour les rapports 1/5, 1/10 et 1/100 sont significatives. Nous confirmons ainsi l'efficacité partielle du mouillage par consommation du gaz pour les faibles rapports NP/NT.

Tableau 6 - Capacités massiques des composites NP/NT déduites des pentes  $i_c(V)$  expérimentales pour les deux méthodes d'imprégnation des électrodes.

(F/g)	1/1	1/2	1/5	1/10	1/100
Conso. gaz	23,5	12	5,5	4,3	0,7
Ethanol	23	15	8	5,5	5

En traçant les variations des capacités massiques des couches actives après imprégnation par mouillage à l'éthanol en fonction du rapport NP/NT nous vérifions la conformité de notre modèle. En effet celui-ci prévoit une allure linéaire du graphe de capacité massique avec le rapport NP/NT, ce qui est vérifié expérimentalement (Figure 91) :

$$k_m = (k_{NP} - k_{NT})a_{NP} \frac{NP}{NT} + k_{NT}a_{NT}$$

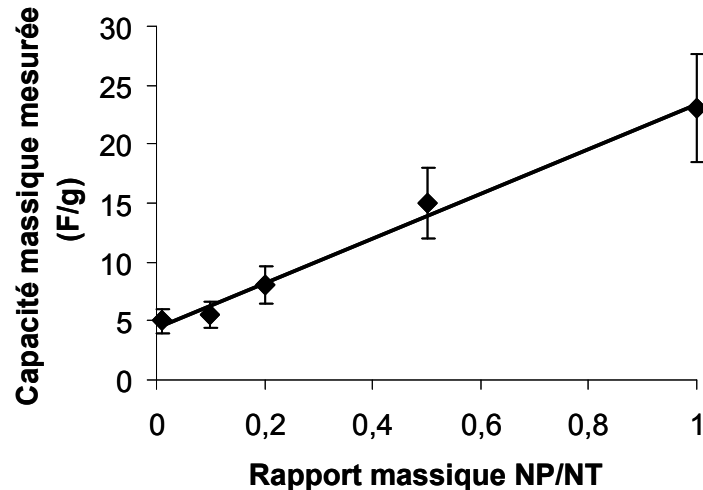


Figure 91 - Graphe des capacités massiques mesurées après imprégnation par mouillage à l'éthanol en fonction du rapport NP/NT des nanocomposites (avec incertitudes de 20 %).

### Détermination de la capacité surfacique des nanoparticules

Nous pouvons tirer de notre modèle et de nos données une valeur de capacité surfacique des nanoparticules  $k_{NP}$ . Nous avons utilisé la valeur de la pente du graphe ci-dessus. Comme cette valeur est donnée par l'expression  $(k_{NP}-k_{NT})a_{NP}$  nous déduisons donc  $k_{NP}$  de  $k_{NT}$ , et une hypothèse sur la surface spécifique  $a_{NP}$  des nanoparticules est nécessaire. Nous prendrons pour valeur de  $a_{NP}$  celle donnée par une sphère de platine pur de 2 nm de diamètre, soit 143 m<sup>2</sup>/g (voir aussi III.IV.1.1). Nous trouvons  $k_{NP} = 0,14$  F/m<sup>2</sup>, et la capacité massique des nanoparticules seules est, dans cette hypothèse de surface spécifique,  $k_{NPm}=k_{NP}a_{NP}=20$  F/g. Rappelons que la valeur donnée à  $a_{NP}$  détermine ici directement  $k_{NP}$ . L'idéal serait de déterminer expérimentalement  $k_{NP}$  ou  $a_{NP}$  indépendamment l'une de l'autre. Nous pouvons ici simplement dire que l'hypothèse faite sur  $a_{NP}$  est sujette à discussion car nous ne connaissons pas précisément la fraction de surface de nanoparticule qui « voit » l'électrolyte. En effet, une partie de chaque nanoparticule est en contact avec un nanotube. De plus nous n'avons pas pris en compte la couronne organique. En résumé nous avons seulement ici un **ordre de grandeur de la capacité massique et surfacique de nos nanoparticules**.

Pour conclure sur cette étude, nous avons montré le comportement linéaire des courants capacitifs en fonction de la quantité de composite déposé (volume filtré). Cette linéarité a été expliquée par un modèle simple de comportement des électrodes par analogie avec des condensateurs. Elle est moins bonne pour les rapports NP/NT faibles dans le cas de l'imprégnation par consommation du gaz. Conformément à l'allure des voltampérogrammes en solution désoxygénée mise en évidence initialement (III.IV.1.2), les courants capacitifs sont plus élevés après imprégnation par mouillage à l'éthanol sur les rapports NP/NT faibles. Cela a été résumé sur le tableau de capacités massiques en fonction du rapport NP/NT. Le modèle explique également l'allure linéaire du graphe de capacités massiques en fonction du rapport NP/NT, dès lors que l'imprégnation de l'électrode est totale. Nous avons de plus pu déterminer des valeurs de capacités massiques et surfaciques de chacun de nos nanomatériaux. Cette étude du courant capacitif a donc été utile pour préciser les nuances dans l'efficacité de l'imprégnation par consommation du gaz. Il

semblerait ainsi se confirmer une frontière entre les rapports NP/NT élevés (1/1 et 1/2) pour lesquels l'imprégnation par consommation du gaz est totale (résultats identiques à l'imprégnation par mouillage à l'éthanol) et les rapports NP/NT faibles (1/5, 1/10, 1/100) pour lesquels l'imprégnation totale nécessite le recours au mouillage à l'éthanol.

Dans la suite nous nous intéressons à la **réponse de nos électrodes vis-à-vis de la réduction de l'oxygène aqueux**. Elle sera menée là encore en comparant les deux méthodes d'imprégnation. En effet, il sera intéressant de savoir quel(s) effet(s) une imprégnation incomplète produit sur ce type de réponse. Rappelons aussi que le but principal de ce travail est la caractérisation électrochimique d'électrodes de densités de platine très différentes en vue de les comparer *ex situ* avant leur étude en pile. Nous mettrons en évidence deux paramètres caractérisant la densité de platine sur l'électrode : le **paramètre cinétique** et l'**aire de diffusion**.

### III.IV.3. Mesure des paramètres cinétiques et des aires de diffusion vis-à-vis de la réduction de l'oxygène

#### III.IV.3.1. Comparaison des voltampérogrammes en réduction de l'oxygène pour les deux protocoles d'imprégnation

Avant de comparer quantitativement les électrodes entre elles, nous avons établi des différences qualitatives entre les deux procédés d'imprégnation sur les voltampérogrammes de réduction de l'oxygène aqueux. A une vitesse de balayage donnée (100 mV/s), nous avons ainsi comparé les voltampérogrammes issus du procédé d'imprégnation par consommation du gaz et par mouillage à l'éthanol pour des électrodes de rapport NP/NT faible et élevé. Cette distinction opère encore pleinement puisque des différences sont visibles entre les deux méthodes d'imprégnation pour les faibles rapports NP/NT, mais pas pour les rapports élevés. L'effet de l'imprégnation totale sur les faibles rapports NP/NT se manifeste de manière systématique par des **valeurs de courant de pic plus faibles** et par une **augmentation du potentiel de pic** (Figure 92). Ces résultats seront résumés par l'étude globale des paramètres définis précédemment à savoir paramètre cinétique et aire de diffusion (III.III.3 et III.III.4, p.94-95) à l'aide des variations de vitesse de balayage du potentiostat et/ou de concentration d'oxygène dans l'électrolyte.

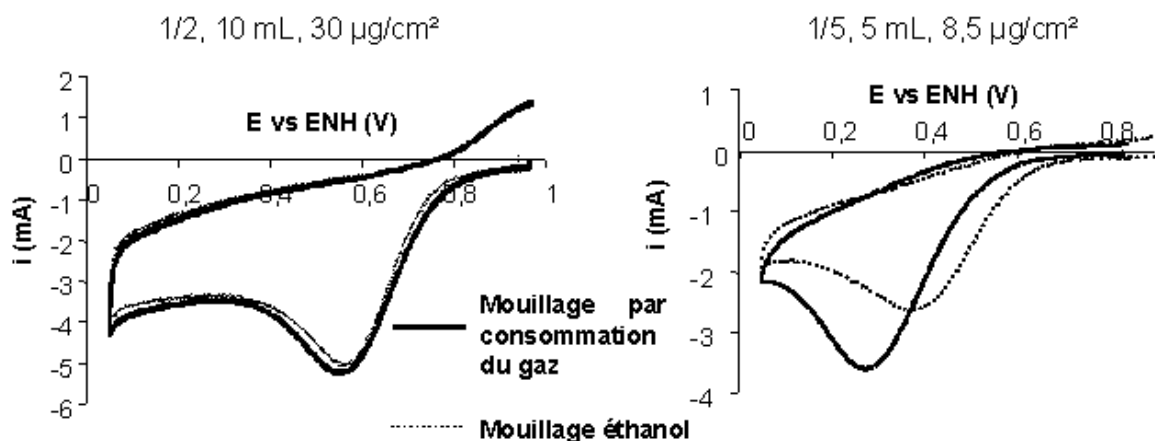


Figure 92 - Voltampérogrammes typiques de réduction de l'oxygène aqueux pour les rapports NP/NT élevés (à gauche) et les rapports NP/NT faibles (à droite) et comparaison des deux méthodes de mouillage.



### III.IV.3.2. Etude de la réduction de l'oxygène en fonction de la vitesse de balayage et exemples de détermination du paramètre cinétique et de l'aire de diffusion

Nous avons d'abord étudié nos réponses en réduction de l'oxygène aqueux en fonction de la vitesse de balayage. Chaque balayage à une vitesse donnée est suivi d'une période d'agitation du milieu par bullage d'oxygène (Annexe 4. ). Nous avons tracé les évolutions de la valeur absolue du courant de pic  $i_p$  ( $i_p$  est négatif par convention car c'est un courant de réduction) et du potentiel de pic  $E_p$  de réduction de l'oxygène en fonction de la vitesse de balayage. La valeur de  $i_p$  n'est pas la valeur directement lue sur les voltampérogrammes : il faut lui retirer la contribution du courant capacitif. Celui-ci peut être évalué facilement à partir de la valeur de courant au départ du voltampérogramme. Dans le cadre du modèle de l'électrode plane, rappelons que le potentiel de pic doit varier de manière linéaire avec le logarithme de la vitesse de balayage et le courant de pic doit être proportionnel à la racine carrée de la vitesse de balayage.

Le domaine de vitesses de balayage choisi a été de 5 à 100 mV/s. Nous montrons ci-dessous un exemple de famille de voltampérogrammes pour un échantillon donné de rapport NP/NT élevé (Figure 93). Si nous traçons les variations du courant de pic et du potentiel de pic comme annoncé, nous montrons la bonne linéarité des courbes (Figure 94). Lorsque nous élargissons ce domaine de vitesse de balayage à  $3 < v < 300$  mV/s, nous avons constaté que l'allure des courbes est plus parabolique. Nous travaillerons donc dans les conditions les plus favorables à l'application du modèle. Dans ce cadre, les valeurs du paramètre cinétique et de l'aire de diffusion ont été calculées. Dans l'exemple de la Figure 94 l'ordonnée à l'origine du graphe du potentiel de pic donne directement le paramètre cinétique  $q=0,54$  V. La pente  $p=0,024$  V de ce même graphe du potentiel de pic nous donne  $K(p)=3,6 \cdot 10^{-3}$  A.cm<sup>-2</sup>.V<sup>-1/2</sup>.s<sup>1/2</sup>. La pente du graphe du courant de pic nous donne  $K(p)A_{diff}=0,0159$  A.V<sup>-1/2</sup>.s<sup>1/2</sup> et nous en déduisons  $A_{diff}=4,4$  cm<sup>2</sup>.

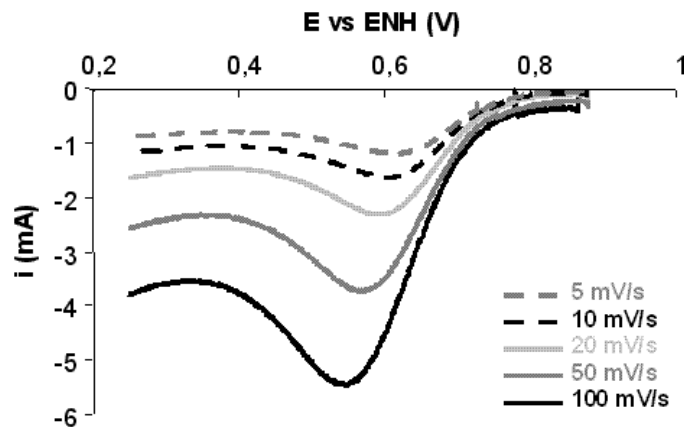


Figure 93 - Famille de voltampérogrammes de réduction de l'oxygène après consommation du gaz en fonction de la vitesse de balayage pour une électrode Pt-1 / NT 1/1, 10 mL filtrés (50 µg Pt/cm<sup>2</sup>).

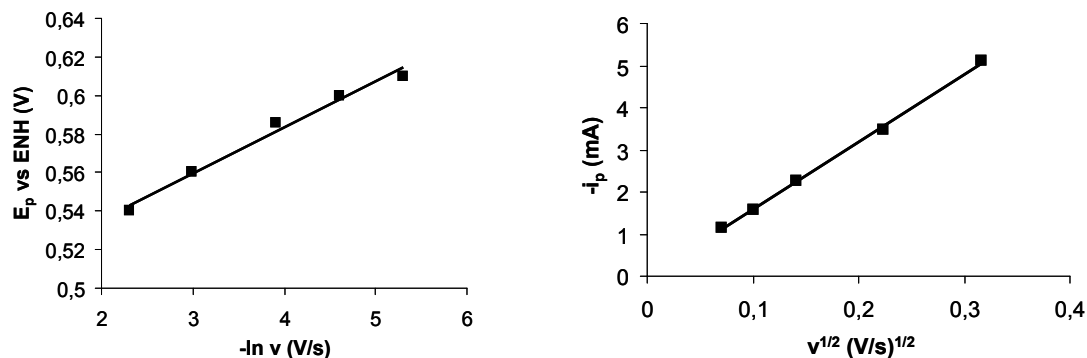


Figure 94 - Potentiel et courant de pic ( $E_p$ ,  $i_p$ ) en fonction de la vitesse de balayage ( $5 < v < 100$  mV/s) pour l'électrode de la Figure 93 (Pt-1 / NT 1/1, 10 mL filtrés, 50  $\mu\text{g}$  Pt/cm<sup>2</sup>).

L'effet d'une mauvaise imprégnation est-il visible directement sur cette étude ? Nous avons pour le savoir vérifié l'évolution du courant et du potentiel de pic en fonction de la vitesse de balayage pour les échantillons de bas rapport NP/NT après imprégnation par consommation du gaz. La Figure 96 montre bien le comportement escompté pour le courant et le potentiel de pic, malgré le fait que l'imprégnation n'ait pas été totale, puisque le rapport NP/NT vaut ici 1/5 : l'ordonnée à l'origine du graphe du potentiel de pic donne un paramètre cinétique  $q=0,012$  V. La pente  $p=0,045$  V du graphe du potentiel de pic nous donne  $K(p)=2,6 \cdot 10^{-3}$  A.cm<sup>-2</sup>.V<sup>-1/2</sup>.s<sup>1/2</sup>. La pente du graphe du courant de pic fournit  $K(p)A_{diff}=0,0165$  A.V<sup>-1/2</sup>.s<sup>1/2</sup> et nous en déduisons  $A_{diff}=6,3$  cm<sup>2</sup>.

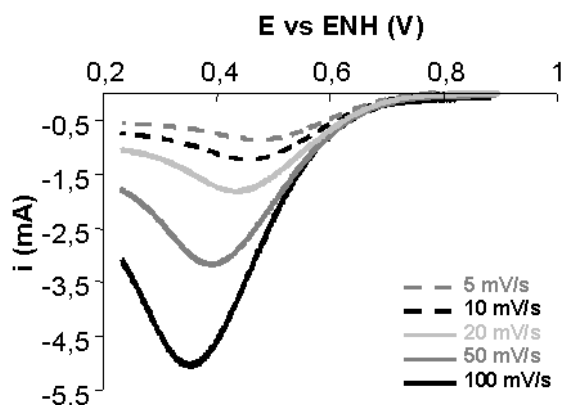


Figure 95 - Famille de voltampérogrammes de réduction de l'oxygène après consommation du gaz en fonction de la vitesse de balayage pour une électrode Pt-1 / NT 1/5, 10 mL filtrés (15  $\mu\text{g}$  Pt/cm<sup>2</sup>).

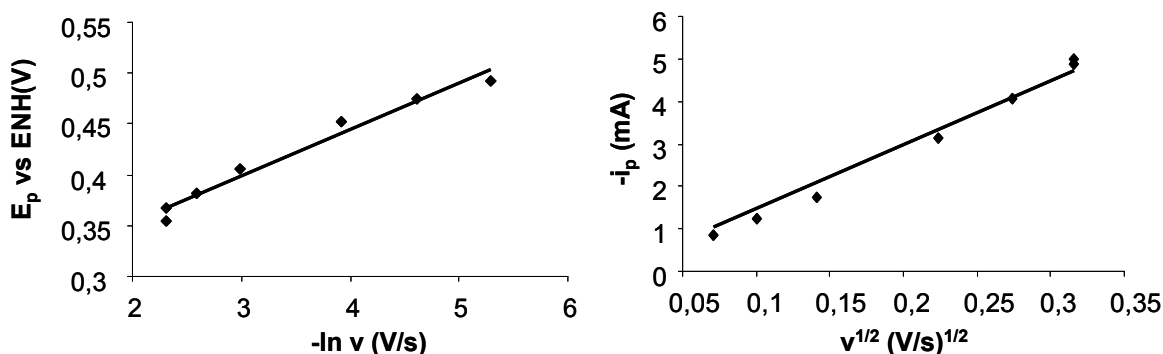


Figure 96 - Potentiel et courant de pic ( $E_p$ ,  $i_p$ ) en fonction de la vitesse de balayage ( $5 < v < 100$  mV/s) pour l'électrode de la Figure 95 (Pt-1 / NT 1/5, 10 mL filtrés, 15  $\mu\text{g}$  Pt/cm<sup>2</sup>).

Cependant, nous avons constaté des **écarts plus ou moins importants à la linéarité** dans certains cas même dans le domaine de vitesse de balayage  $5 < \nu < 100$  mV/s. Nous montrons un cas extrême ci-dessous (Figure 97). Il semble que les écarts à la linéarité soient les plus importants pour les **volumes filtrés les plus forts** et les **rapports NP/NT les plus faibles**, quelle que soit la méthode d'imprégnation.

Une autre remarque générale sur ces études concerne l'interprétation qui sera faite du paramètre cinétique  $q$ . Celui-ci a été supposé uniquement dépendant de la constante cinétique « globale » du système. Le recours à la formule donnant  $q$  montre qu'il dépend aussi du produit  $\alpha n_a$ . Nous avons le moyen de vérifier la constance de ce produit en étudiant  $p$ , qui dépend aussi uniquement de  $\alpha n_a$ . Une étude statistique de nos échantillon montre que  $p$  varie peu entre toutes nos différentes électrodes. Une valeur moyenne de 0,36 et un écart-type de 0,08 ont ainsi été déterminés. Ainsi les variations de  $q$  ne seront pas attribuées non plus à des variations de  $\alpha n_a$ .

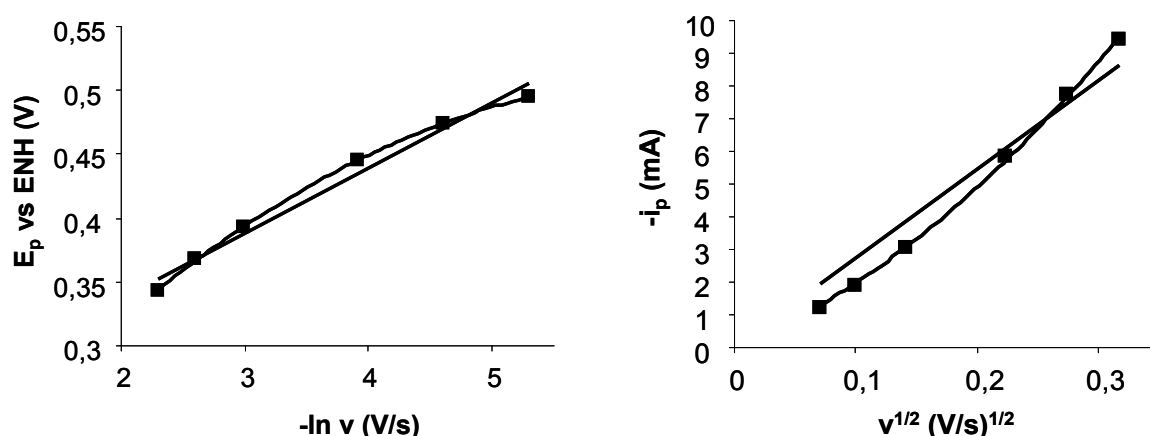


Figure 97 - Potentiel  $E_p$  (vs ENH) et courant de pic  $i_p$  en fonction de la vitesse de balayage pour une électrode Pt-1 / NT 1/10, 40 mL filtrés (28  $\mu\text{g}$  Pt/cm<sup>2</sup>) après imprégnation par consommation du gaz : déviation par rapport à la linéarité.

### III.IV.3.3. Etude de la réduction de l'oxygène en fonction de la concentration d'oxygène : une autre détermination de l'aire de diffusion

#### Appareillage permettant de contrôler la concentration d'oxygène et calibrations

Nous avons vu que la détermination de l'aire de diffusion pouvait aussi être obtenue par étude de la variation du courant de pic en fonction de la concentration en oxygène dissous (III.III.4). Nous disposons donc d'un moyen de **vérifier la cohérence de notre approche**. Nous avons fait varier la concentration d'oxygène en utilisant un montage spécifique : deux débitmètres massiques sont posés en sortie des bouteilles de gaz et nous imposons différents débits d'oxygène et d'argon (Figure 98). La fraction massique d'oxygène est assimilée au rapport du débit d'oxygène au débit total. Ce montage permet de faire varier la fraction d'oxygène dans le mélange de gaz jusqu'à une valeur minimale de 0,5 %. Nous laissons ensuite buller ces mélanges oxygène/argon dans l'électrolyte pendant 20 minutes.

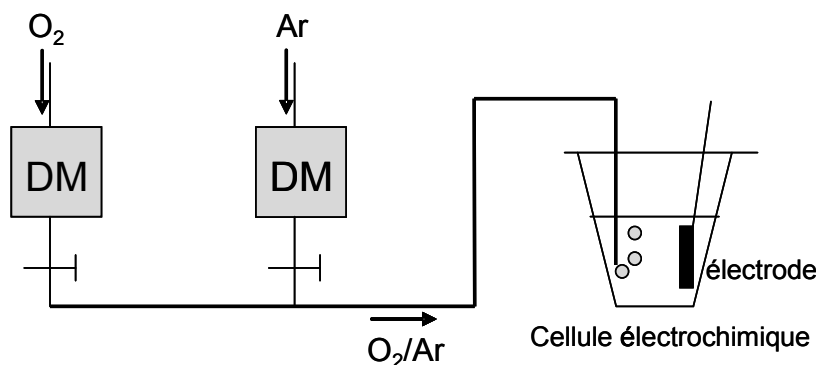


Figure 98 - Schéma du montage permettant de faire varier la concentration d'oxygène gazeux dans l'électrolyte (DM = débitmètre massique).

La concentration d'oxygène dans une solution varie linéairement avec la pression partielle d'oxygène (loi de Henry). Cette pression partielle a été assimilée au rapport débit  $O_2$  / débit total. Pour vérifier l'accord avec la loi de Henry, nous avons déterminé les concentrations d'oxygène aqueux en équilibre avec nos mélanges de gaz à l'aide d'une sonde de mesure de concentration d'oxygène. La concentration maximale mesurée (débit d'oxygène pur) dans l'acide perchlorique à 1 mol/L a été trouvée égale à  $9,6 \cdot 10^{-4}$  mol/L (soit 31 mg/L), concentration proche mais assez significativement inférieure à celle donnée dans l'eau pure par la littérature ( $1,25 \cdot 10^{-3}$  mol/L). L'effet de la présence d'un soluté comme  $HClO_4$  en forte concentration est probablement à l'origine de cette différence. Les tables indiquent par exemple une diminution de 22 % de la solubilité de l'oxygène lorsque la concentration d'acide sulfurique dans l'eau passe de 1 à 2 mol/L<sup>113</sup>. Les concentrations mesurées pour les mélanges  $O_2/Ar$  suivent bien une droite en fonction de la pression partielle d'oxygène (rapport débit  $O_2$  / débit total, Figure 99).

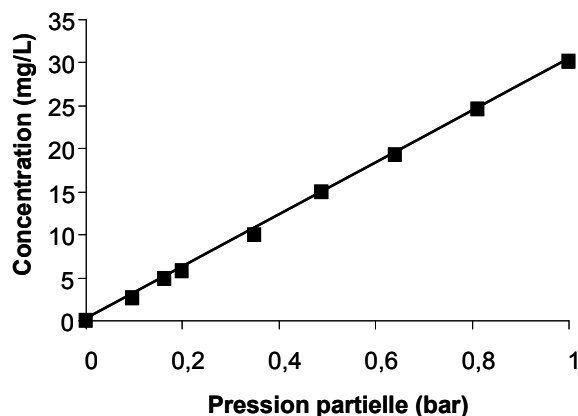


Figure 99 - Concentration d'oxygène mesurée en fonction de la pression partielle d'oxygène (rapport débit  $O_2$ /débit total).

### Exemples de détermination de l'aire de diffusion à partir de l'étude du courant de pic en fonction de la concentration d'oxygène

Les voltampérogrammes de réduction de l'oxygène à concentration variable ont ensuite été mesurés pour nos électrodes, dans deux cas typiques de rapport NP/NT faible et élevé, après imprégnation par consommation du gaz. Les bullages ont été maintenus pendant 20 minutes pour permettre l'homogénéisation de la concentration dans l'ensemble du système (électrolyte + électrode).

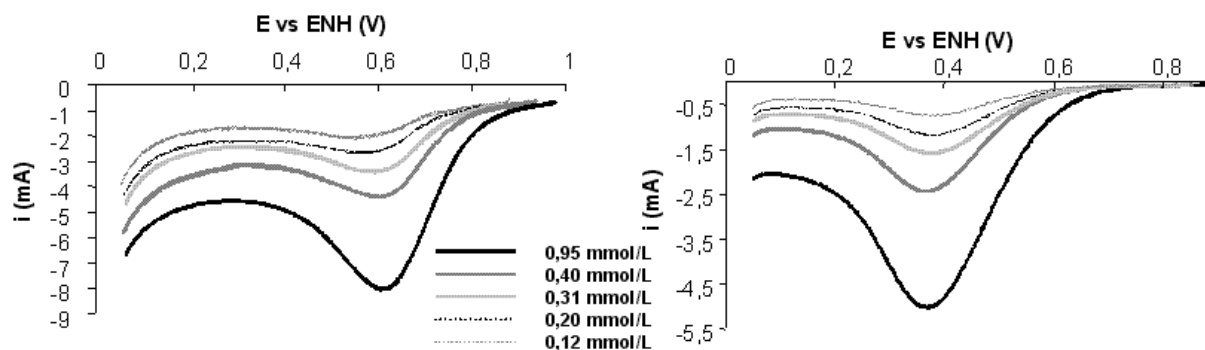


Figure 100 - Familles de voltampérogrammes de réduction de l'oxygène à 100 mV/s avec concentration d'oxygène variable pour des rapports NP/NT élevé et faible après imprégnation par consommation du gaz : Pt-1 / NT = 1/2, 40 mL filtrés (135 µg Pt/cm², gauche) et Pt-1 / NT = 1/5, 10 mL filtrés (15 µg Pt/cm², droite).

Nous mettons ici en évidence dans les deux cas la quasi-indépendance du potentiel de pic par rapport à la concentration d'oxygène (Figure 100). Puis, lorsque nous traçons les graphes du courant de pic en fonction de la concentration d'oxygène, nous obtenons toujours des droites (Figure 101), que l'imprégnation soit totale (rapports NP/NT élevés ou par mouillage à l'éthanol) ou incomplète (rapports NP/NT faibles et imprégnation par consommation du gaz).

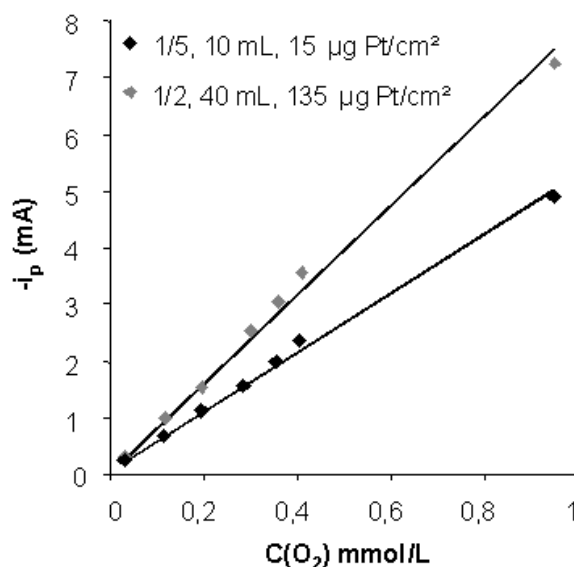


Figure 101 - Graphe de variations du courant de pic en fonction de la concentration d'oxygène pour les deux échantillons de la Figure 100.

Nous avons mesuré les pentes  $K'(p)A_{diff}$  de ces droites, ce qui nous a donné une mesure de  $A_{diff}$  pour chaque électrode. Comme nous l'avons vu précédemment une autre mesure de  $A_{diff}$  pour chaque électrode peut être déduite du courant de pic en fonction de la vitesse de balayage (droite de pente  $K(p)A_{diff}$ ). Nous avons calculé pour l'électrode de 135 µg/cm² (Figure 100, gauche) deux valeurs d'aire de diffusion égales à 8,7 cm² à la fois par les variations en fonction de la vitesse de balayage et par les variations en fonction de la concentration ; pour l'électrode de 15 µg/cm² (Figure 100, droite), nous avons trouvé 6,0 cm² par les variations avec la vitesse de balayage et 6,3 cm² par les variations avec la concentration d'oxygène. L'accord est donc très bon entre les deux approches. Nous validons ainsi notre calcul de l'aire de

diffusion. Dans tous les cas nous avons remarqué qu'elle est supérieure à l'aire géométrique.

Notons dès à présent que notre travail permettra de donner **deux valeurs d'aires de diffusion et de paramètres cinétiques pour les électrodes de faible rapport NP/NT** : celles obtenues après imprégnation incomplète par consommation du gaz, et celles obtenues après imprégnation totale par mouillage à l'éthanol. Nos résultats suggèrent donc que nous pouvons connaître des **paramètres caractéristiques** de nos électrodes poreuses nanocomposites. Ceci a été fait en exploitant les équations décrivant le comportement des courants et des potentiels de pic en voltampérométrie cyclique dans le cadre du modèle de la couche limite de diffusion pour une électrode plane pour  $5 < \nu < 100$  mV/s.

Les incertitudes expérimentales (densité de platine, épaisseur, valeur de  $p$ ) et l'évolution des échantillons (dont nous traiterons dans le Chapitre IV pour l'évolution à l'air) font que nous avons observé des variations d'aires de diffusion pouvant atteindre jusqu'à 20 % entre deux échantillons identiques ou entre deux mesures faites sur le même échantillon (ce dernier point dépendant du temps laissé entre les deux mesures).

Dans la suite il ne sera pas fait mention des composites en rapport NP/NT=1/100. Nous travaillerons avec des composites de rapports 1/1, 1/2, 1/5 et 1/10 et des volumes filtrés allant de 5 à 80 mL. Nous avons en effet remarqué que les composites 1/100 ne donnaient pas de résultats d'une reproductibilité satisfaisante en réduction de l'oxygène. Nous avons donc la possibilité d'étudier les variations du courant et du potentiel de pic en fonction de la vitesse de balayage dans le cadre du modèle de l'électrode plane pour chacune de nos électrodes dans les deux configurations données par chacune des deux méthodes d'imprégnation. Le bilan des paramètres cinétiques et des aires de diffusion qui va suivre permettra de comparer les électrodes et les méthodes d'imprégnation.

#### *III.IV.3.4. Bilan sur les paramètres cinétiques*

En reportant sur un même graphe les valeurs du paramètre cinétique  $q$  en fonction de la densité de platine nous voyons se dessiner deux évolutions un peu différentes suivant le mode d'imprégnation (Figure 102). Dans les deux cas, les courbes du paramètre cinétique  $q$  croissent à NP/NT donné, avec la densité de platine (ou avec le volume filtré). Cependant, après une croissance rapide à faible densités de platine, le paramètre  $q$  n'augmente que très peu au-delà des  $60 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ . La différence entre les deux méthodes d'imprégnation est que les points du graphe des paramètres cinétiques  $q$  mesurés après imprégnation par mouillage à l'éthanol sont moins dispersés. Dans la zone des faibles densités de platine, les valeurs obtenues pour  $q$  sont supérieures à celles obtenues après mouillage par consommation du gaz (ce qui est à relier à l'augmentation des potentiels de pic pour les faibles rapports NP/NT après mouillage à l'éthanol).

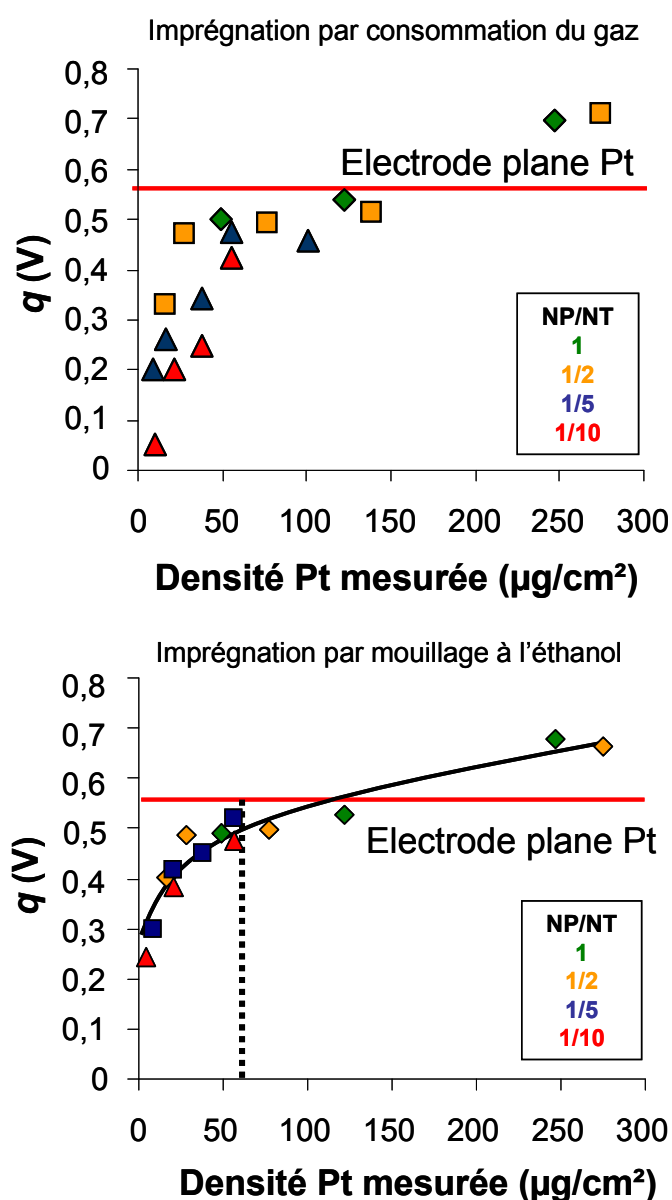


Figure 102 - Paramètre cinétique  $q$  en fonction de la densité de platine mesurée pour les différents rapports NP Pt-1/NT après imprégnation par consommation du gaz (à gauche) et par mouillage à l'éthanol (à droite). Nous constatons peu de variations au-dessus de  $60 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  (ligne pointillée).

Pour comparer les électrodes dans des conditions identiques d'imprégnation totale nous commenterons le graphique de droite. Globalement, conformément à notre attente, **la cinétique de la réduction de l'oxygène est meilleure avec une densité de platine plus élevée**. Nous constatons que cette cinétique rejoint voire dépasse celle d'une électrode plane de platine pur aux densités de platine les plus fortes explorées ici, malgré la présence de la couronne organique sur les nanoparticules. D'autre part,  $q$  varie peu, à une densité de platine fixée, en fonction du rapport NP/NT. Ceci suggère que la répartition volumique du platine dans la couche n'a pas d'influence sur  $q$ . Dans la mesure où l'électrode est remplie d'électrolyte ce résultat apparaît cohérent. Enfin, les points semblent proches d'une courbe dont le comportement est logarithmique voire asymptotique.

### III.IV.3.5. Bilan sur les aires de diffusion

Concernant les aires de diffusion (Figure 103), nous constatons que les graphes sont très différents suivant la méthode d'imprégnation. Nous pouvons noter que dans les deux cas l'aire de diffusion a tendance à augmenter avec le volume filtré dans une même famille de rapport NP/NT, et que les valeurs obtenues sont supérieures à celle donnée par une électrode plane de platine nu. Parmi les différences observées nous constatons un resserrement des points dans le cas du mouillage à l'éthanol, qui va de pair avec une tendance à la diminution de l'aire de diffusion dans le cas de rapports NP/NT faibles. Ceci est à relier à la diminution du courant de pic lorsque nous passons de l'imprégnation par consommation du gaz au mouillage à l'éthanol.

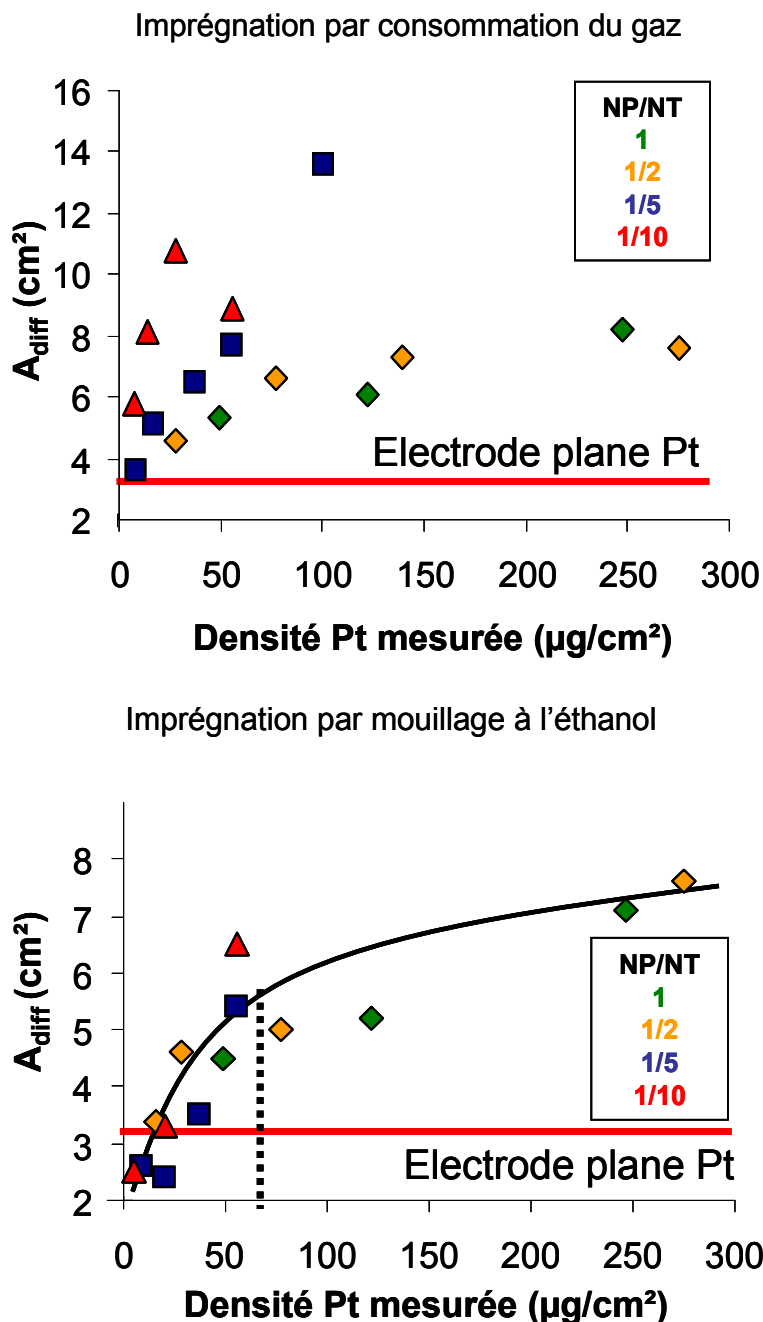


Figure 103 - Aires de diffusion en fonction de la densité de platine mesurée pour les différents rapports NP Pt-1 / NT après imprégnation par consommation du gaz (à gauche) et par mouillage à l'éthanol (à droite).



Globalement, après imprégnation totale, nous constatons de la même manière qu'avec le paramètre cinétique que les aires de diffusion semblent augmenter moins vite au-delà d'une valeur donnée de 50-60  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  : au-delà de cette valeur, lorsque l'on multiplie la densité de platine par 4 ou 5 l'aire de diffusion n'est multipliée que par 1,3. L'aire de diffusion semble aussi assez peu dépendante du rapport NP/NT à densité de platine égale : la courbe noire tracée donne la tendance générale et les points expérimentaux sont placés assez près de cette évolution logarithmique ou asymptotique, comme pour les paramètres cinétiques.

**L'efficacité de la diffusion de l'oxygène dans l'épaisseur de la couche active (donnée par  $A_{diff}$ ) serait donc beaucoup moins bonne avec des densités de platine élevées, c'est-à-dire avec des épaisseurs plus grandes ou des rapports NP/NT plus élevés.** C'est en effet dans ces derniers cas que la cinétique est plus rapide (valeurs de  $q$  plus élevées), et qu'elle ne laisse probablement pas le temps à l'oxygène de diffuser plus en profondeur.

## III.V. Effet d'un changement de la couronne organique des nanoparticules : cas de Pt-2

Nous avons donc mis en évidence l'importance du mouillage sur la réponse électrochimique : seul le mouillage à l'éthanol garantit l'imprégnation de l'électrode par l'électrolyte et permet de comparer nos électrodes dans des conditions de fonctionnement identiques. Compte tenu de ce que nous avons évoqué en début de chapitre sur les propriétés modulables de mouillabilité des nanoparticules de platine par modification de la couronne organique (III.I.3), et en lien avec les résultats obtenus avec des films de Langmuir-Blodgett (I.II.2), nous avons cherché à caractériser le comportement d'électrodes contenant des nanoparticules Pt-2 sur nanotubes. Les nanoparticules **Pt-2** présentent en effet une couronne organique **particulièrement hydrophobe**. Nous avons procédé de la même manière qu'avec Pt-1, mais notre étude a reposé exclusivement sur des électrodes Pt-2/NT 1/1 / feutre avec un volume filtré de 10 mL.

### III.V.1. Imprégnation par consommation du gaz avec électrodes Pt-2/NT 1/1

Le comportement des électrodes à base de Pt-2 se distingue de celui d'électrodes de Pt-1 dès la première phase de la caractérisation électrochimique de mouillage par consommation du gaz. Il a ainsi été observé que le mouillage spontané des électrodes de Pt-2 était moins efficace que celui de Pt-1 : par simple immersion de l'échantillon, nous avons constaté la présence d'un film d'air sur la couche active (Figure 104). Lorsque nous effectuons un bullage d'oxygène puis des balayages de potentiel pour effectuer l'imprégnation par consommation du gaz, nous avons le plus souvent constaté que les courants étaient beaucoup plus faibles que pour des électrodes équivalentes de Pt-1 : le courant maximal typique est de 3 mA. Il faut aussi beaucoup plus de balayages pour voir une transition dans les voltampérogrammes : le courant augmente lentement d'un balayage à l'autre puis décroît doucement, alors que le voltampérogramme s'élargit sans qu'apparaisse un

pic (Figure 105). Les graphes de charge consommée par balayage montrent cette lente évolution. L'allure de ces graphes est très similaire d'un échantillon à l'autre (Figure 106). Le nombre de balayages nécessaires pour atteindre la transition n'est pas forcément identique d'un échantillon à l'autre mais les charges totales consommées à l'issue du processus sont proches ; elles sont également voisines de celles consommées à l'issue de la même phase pour des électrodes de Pt-1 de faibles rapports massiques NP/NT (1/10 et 1/100).



Figure 104 - Photographies d'électrodes NP/NT 1/1, 10 mL filtrés, juste après leur immersion dans l'électrolyte - à gauche : Pt-1, la couche active est sombre (imprégnée d'électrolyte) et le feutre est brillant (plein de gaz) ; à droite : Pt-2 : la couche active et le feutre sont brillants.

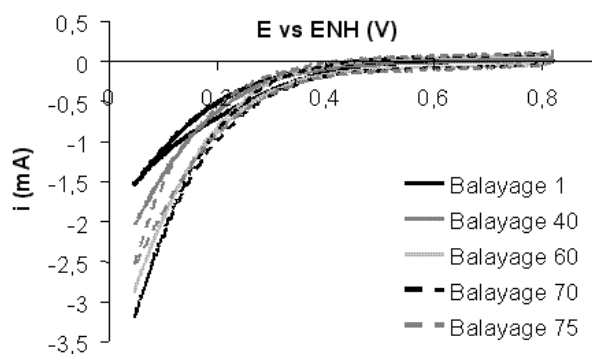


Figure 105 - Voltampérogrammes de consommation du gaz typique d'un échantillon NP Pt-2 / NT 1/1, 10 mL filtrés et photographie de l'électrode après cette étape : feutre et couche active apparaissent sombres.

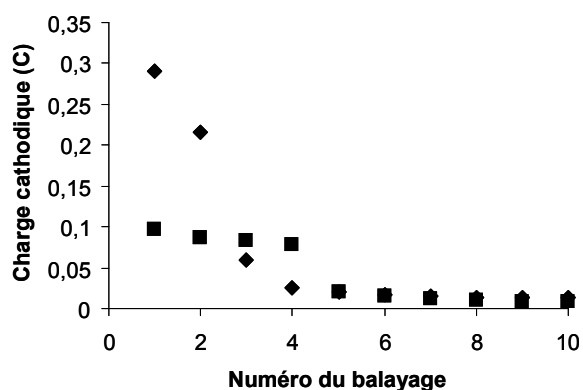
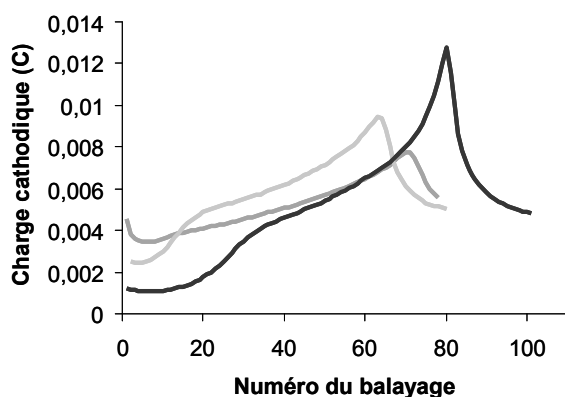


Figure 106 - Graphes de charge cathodique consommée par balayage pour trois échantillons identiques de NP Pt-2 / NT 1/1, 10 mL ( $60 \mu\text{g Pt/cm}^2$ ). Les charges totales consommées sont proches : 0,34, 0,30 et 0,40 C (à gauche). A droite, rappel des graphes obtenus pour deux électrodes Pt-1 / NT 1/1 et 1/5, 10 mL filtrés.

## III.V.2. Réponses obtenues après imprégnation par consommation du gaz : comparaison avec Pt-1

### III.V.2.1. Réponse en réduction de l'oxygène aqueux

Nous voyons que nous arrivons à une situation où il n'y a pas de pic de réduction de l'oxygène visible après consommation du gaz. Ce fait est confirmé après nouveau bullage pour uniformiser la concentration d'oxygène (Figure 107). La situation serait donc proche de celle obtenue sur films de Langmuir-Blodgett où l'activité des nanoparticules de Pt-2 est très nettement plus faible que celle des nanoparticules Pt-1 (Figure 15 p.31). Cela avait permis de supposer un effet très fort de la couronne organique sur le comportement électrochimique des nanoparticules.

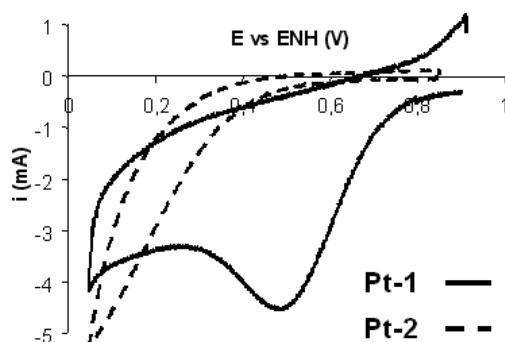


Figure 107 - Comparaison des voltampérogrammes de réduction de l'oxygène après phase de consommation du gaz pour deux électrodes NP Pt-1 et Pt-2 /NT 1/1, 10 mL.

### III.V.2.2. Réponse en solution désoxygénée

En solution désoxygénée nous pouvons analyser le courant capacitif et l'aire électroactive des électrodes Pt-2 de la même manière que pour Pt-1. Sur un voltampérogramme typique de Pt-2 nous constatons que le courant capacitif est faible par rapport à une électrode de même densité de platine de Pt-1 (Figure 108). Nous pouvons évaluer l'efficacité de l'imprégnation par consommation du gaz pour Pt-2 : elle ne semble pas réalisée de manière aussi optimale que pour une électrode équivalente de Pt-1, sous réserve que la capacité surfacique des nanoparticules ne dépende pas trop de la couronne organique. Par ailleurs la partie du voltampérogramme située dans la zone classique d'adsorption-désorption des protons ne montre aucune manifestation du phénomène.

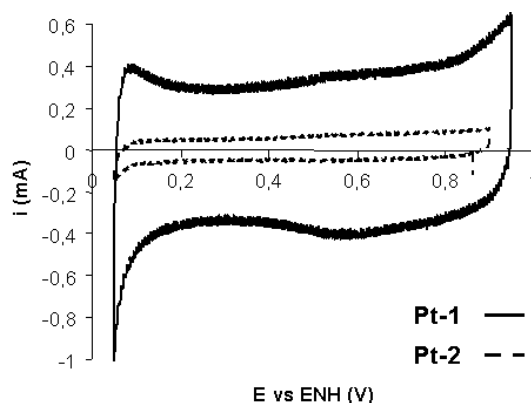


Figure 108 - Comparaison des voltampérogrammes en solution désoxygénée à l'argon après phase de consommation du gaz pour deux électrodes NP Pt-1 et Pt-2 /NT 1/1, 10 mL.

### III.V.3. Réponses obtenues après imprégnation par mouillage à l'éthanol

Pour dissocier un éventuel effet dû à l'inefficacité de l'imprégnation par consommation du gaz, nous avons appliqué le protocole d'imprégnation par mouillage à l'éthanol aux électrodes de Pt-2. Les électrodes testées se comportent de la même manière que Pt-1 vis-à-vis de ce procédé d'imprégnation : l'éthanol pénètre bien dans la couche active et le feutre. Nous avons alors constaté un changement de comportement électrochimique tant au niveau de la réponse en réduction de l'oxygène qu'au niveau de la réponse en solution désoxygénée. En ce qui concerne la réduction de l'oxygène, nous obtenons un pic de courant situé vers 0,5 V vs ENH. Pour le courant capacitif, sa valeur est très supérieure à celle obtenue après consommation du gaz. Du coup, nous voyons alors la très forte ressemblance entre ces résultats et ceux obtenus avec Pt-1 (Figure 109).

Avec le mouillage à l'éthanol nous avons donc le moyen de vérifier la nature de l'effet de la couronne organique observé sur Pt-2 qui est bien un effet d'hydrophobie. Cet effet avait été supposé dans le cas des études menées en films de Langmuir-Blodgett<sup>29</sup>.

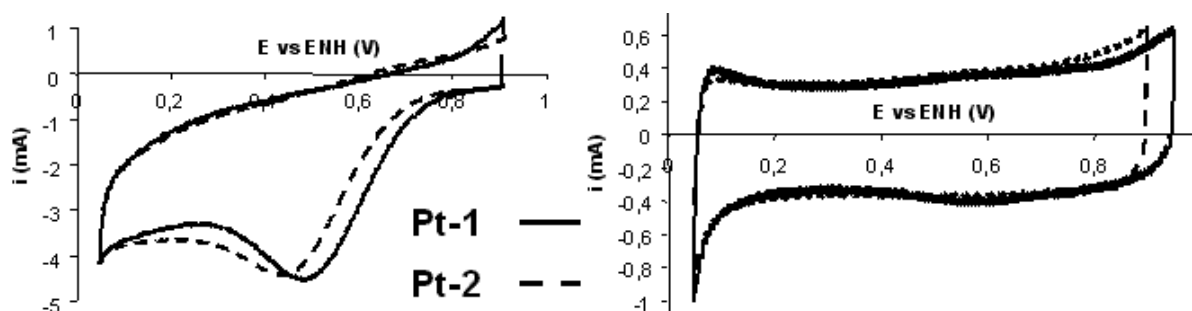


Figure 109 - Voltampérogrammes après mouillage à l'éthanol d'électrodes NP Pt-2 /NT 1/1, 10 mL comparés à la même électrode avec Pt-1 – à gauche : réduction de l'oxygène, à droite : en solution désoxygénée.

## III.VI. Discussion et conclusion

Nous avons étudié nos électrodes avec une **technique classique**, la voltampérométrie cyclique, mais **appliquée à un cas complexe** : des électrodes nanocomposites poreuses. Nous avons étudié **deux protocoles d'imprégnation** : par consommation du gaz et par mouillage à l'éthanol.

Le premier protocole d'imprégnation a permis de **mettre en évidence l'importance des propriétés de mouillabilité** sur la réponse électrochimique des électrodes : après la phase de consommation du gaz, nous avons pu déterminer qu'il restait des zones non mouillées de couche active pour les faibles rapports NP/NT, cela étant directement lié au caractère plus hydrophobe du composite lorsque l'on diminue le rapport NP/NT. L'étude des réponses obtenues dans la phase de consommation du gaz pourrait s'avérer utile pour comprendre les phénomènes se produisant dans la pile (étude des points triples, étude du mouillage des couches actives en lien avec la gestion de l'eau dans la pile). Il sera particulièrement intéressant dans l'avenir de comparer d'une part les caractéristiques de cette

réponse transitoire avec celles obtenue dans la configuration « électrode de diffusion des gaz » (électrode flottante).

Le second protocole d'imprégnation nous a permis d'atteindre des **conditions de fonctionnement identiques** pour toutes nos électrodes (imprégnation totale) afin de pouvoir les **comparer**. Dans ce but, l'exploitation du seul modèle dont nous disposions en voltampérométrie cyclique (modèle de la couche de diffusion pour une électrode plane) s'est révélée pertinente et intéressante pour **déterminer des paramètres** reflétant la composition de nos électrodes. Ces paramètres sont le paramètre cinétique, nommé ainsi car il est relié à la rapidité de la réaction électrochimique, et l'aire de diffusion, donnant une aire de catalyseur efficace du point de vue de la réduction de l'oxygène. La détermination de cette aire de catalyseur efficace était cruciale dans notre cas car l'étude classique des aires électroactives par adsorption-désorption des protons n'a pas pu être menée avec suffisamment de précision du fait de la présence de molécules à la surface des nanoparticules de platine. Les deux paramètres évoqués se sont ensuite avérés ne dépendre pratiquement que de la densité surfacique de platine et assez peu de la répartition volumique du platine dans la couche. Enfin, cette étude a précisé l'origine des différents comportements observés lorsque nous modifions la **couronne organique** sur les nanoparticules.

La discussion qui va suivre s'organise en trois temps : d'abord nous commenterons la comparaison de nos électrodes lorsqu'elles sont placées dans les conditions d'imprégnation totale (démarche de qualification des électrodes), puis nous reviendrons sur l'étude des réponses des électrodes ayant subi une imprégnation incomplète après consommation du gaz et sur l'intérêt de ces réponses.

### **Evolution des paramètres de réduction de l'oxygène déterminés par voltampérométrie cyclique pour des électrodes NP Pt-1/NT / feutre après imprégnation totale**

Une grande partie des résultats des caractérisations électrochimiques a été obtenue en appliquant le modèle théorique de l'électrode plane en voltampérométrie cyclique à nos électrodes, qui ne sont pas du tout des systèmes plans. Nous avons dans un premier temps vérifié que nous pouvions nous placer dans des conditions où l'application du modèle semblait correcte : nous avons choisi un domaine de vitesses de balayage s'étendant de 5 à 100 mV/s. Dans ce domaine nous avons tout de même constaté que certaines électrodes s'éloignaient plus du comportement attendu que d'autres : il semblerait ainsi que ce soit plutôt le cas pour les faibles rapports NP/NT et les volumes filtrés élevés. Mais même dans ces cas-là les résultats étaient exploitables. L'utilisation du modèle qui a été faite permet de déterminer les aires de diffusion  $A_{diff}$  et les paramètres cinétiques  $q$  vis-à-vis de la réduction de l'oxygène quelles que soient les conditions d'imprégnation. Cependant, pour pouvoir comparer rigoureusement nos électrodes nous nous plaçons dans des conditions identiques d'imprégnation, c'est-à-dire après mouillage à l'éthanol. Nous avons balayé des domaines de densités de platine sur les électrodes et d'épaisseur de couches actives très larges (1-300  $\mu\text{g Pt/cm}^2$ , 10-80  $\mu\text{m}$ ) dans le but de dégager des tendances et de jauger les performances relatives des électrodes vis-à-vis de la réduction de l'oxygène.

Ainsi, dans le cadre de l'imprégnation totale, les évolutions du paramètre cinétique et de l'aire de diffusion décrivent des **courbes dépendant semble-t-il uniquement de la densité surfacique de platine**. Les deux courbes décrites sont croissantes en fonction de la densité de platine, ce qui signifie d'une part une meilleure cinétique de

réduction de l'oxygène et d'autre part un accès à une plus grande surface de catalyseur. En fait, ces deux évolutions sont liées : si la quantité de sites catalytiques accessibles augmente pour une surface géométrique donnée, nous avons vu que la cinétique apparente de la réaction était plus rapide (III.III.3). Ici l'augmentation du nombre de sites est clairement donnée par l'augmentation de  $A_{diff}$ , et l'amélioration de la cinétique est bien montrée par l'augmentation de  $q$ . Cela serait pratiquement **indépendant de la façon dont le catalyseur est dispersé** dans la couche active (rapport NP/NT). Il serait intéressant de savoir dans quelle mesure ces résultats pourraient être extrapolés à l'utilisation des électrodes en pile. L'analyse des résultats a permis de mettre en évidence de quelle manière la compétition entre cinétique et diffusion de l'oxygène se manifestait dans nos électrodes. Nous avons vu que les aires de diffusion n'augmentent pas dans la même proportion que la densité de platine lorsque celle-ci est élevée (au-dessus de 50-60  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ). Ceci serait à relier à une **cinétique** plus rapide (augmentation du paramètre  $q$ ), qui empêcherait la **diffusion** efficace de l'oxygène à l'intérieur des couches actives. L'idée selon laquelle **de trop fortes densités de platine ne sont pas nécessaires** peut être avancée. Cela rejoint les études réalisées sur films de Langmuir-Blodgett. En revanche, l'exploration de faibles densités de platine est donc intéressante car elle conduirait à un comportement quasiment linéaire des aires de diffusion et des paramètres cinétiques en fonction de la densité de platine.

#### **Etude de la phase de consommation du gaz et de la réponse des électrodes imprégnées par cette méthode (imprégnation complète ou non)**

Nous avons observé des modifications de l'allure des voltampérogrammes entre le mouillage par consommation du gaz et le mouillage à l'éthanol dans le cas des électrodes à faibles rapports NP Pt-1/NT et pour celles à base de Pt-2. Cela se traduit notamment dans le cas du **mouillage par consommation de gaz** par des **courants capacitifs plus faibles, des aires de diffusion plus élevées** et des **paramètres cinétiques plus bas** qu'après imprégnation totale. Comment interpréter plus précisément ces évolutions ?

Les effets concernant le courant capacitif (et dans une moindre mesure de la surface électroactive) sont a priori les plus simples à interpréter. Nous avons vu que ces paramètres étaient directement liés à la surface de contact électrolyte-électrode. Le faible courant capacitif observé avec les électrodes mal imprégnées trahissait bien cet effet de surface. L'augmentation observée après avoir réalisé l'imprégnation totale est donc liée à **l'augmentation de la surface de contact entre l'électrolyte et l'électrode**.

En revanche concernant la réponse en réduction de l'oxygène, les caractéristiques enregistrées pour les études réalisées après mouillage sont plus difficiles à interpréter. Nous avons vu que dans ce cas, le potentiel de pic (lié au paramètre  $q$ ) est décalé vers les faibles valeurs de potentiel, et que le courant de pic (lié à l'aire de diffusion de l'oxygène) est plus élevé que lorsque l'imprégnation est effectuée par mouillage à l'éthanol. En fait, la comparaison avec les résultats issus des expériences menées par mouillage à l'éthanol paraît pointer l'imprégnation incomplète de la couche active comme étant à l'origine de ces effets. Toute la difficulté réside dans le lien qui peut être fait entre ce mouillage incomplet et les effets observés. Nous pouvons partir de l'hypothèse que des zones de la couche active ne sont pas mouillées après consommation de l'oxygène gazeux. Ces zones non mouillées contiennent *a priori* de l'oxygène pur qui n'a pas été consommé. Elles peuvent par exemple correspondre à des endroits où les nanotubes ne sont pas

recouverts par des nanoparticules, et/ou des endroits où les pores sont de très petite taille (voir III.II.2.2 p.89). S'il reste des endroits de la couche active dans lesquels se trouve de l'oxygène, ces zones sont forcément à un moment ou à un autre en contact avec l'électrolyte, l'aire de contact pouvant être très petite. Lors du balayage en potentiel la concentration d'oxygène dans l'électrolyte présent dans la couche active va diminuer. Nous pouvons alors imaginer que la présence de petits réservoirs d'oxygène à proximité de l'électrolyte permette de réalimenter celui-ci assez rapidement sur une certaine profondeur. **Tout se passerait alors comme si le coefficient de diffusion de l'oxygène aqueux apparaissait plus élevé.** Or la valeur du potentiel de pic en voltampérométrie cyclique pour une réaction de réduction diminue lorsque le coefficient de diffusion est plus élevé (III.III.3). Ceci pourrait expliquer le décalage du pic de potentiel vers des valeurs plus basses lorsque qu'il reste de l'oxygène gazeux dans l'électrode. La présence d'oxygène gazeux que nous venons d'évoquer peut aussi conduire au fait que la concentration d'oxygène moyenne soit plus élevée dans le voisinage des pores (oxygène aqueux à saturation dans les pores mouillés + oxygène gazeux à 1 atm. dans les pores non mouillés). Comme nous l'avons vu, les équations exprimant le courant de pic indiquent une proportionnalité entre celui-ci et la concentration d'oxygène. Nous pourrions ainsi expliquer les courants de pic plus élevés qui sont observés lorsque qu'il reste des porosités remplies d'oxygène dans les électrodes en prenant en compte cette concentration d'oxygène moyenne. De la sorte, nous trouvons après imprégnation par consommation du gaz des valeurs d'aires de diffusion plus élevées et des valeurs de paramètres cinétiques plus faibles qu'après imprégnation par mouillage à l'éthanol.

Expérimentalement, nous avons eu une autre confirmation de **l'influence des pores non mouillés** en filtrant une sous-couche de nanotubes bruts avant une couche active de rapport NP/NT élevé (1/1). Les valeurs de pics de courant sont systématiquement plus élevées et les potentiels de pic plus bas qu'en l'absence de sous-couche (Figure 110). La quantité d'oxygène gazeux consommée lors de la première phase de caractérisation pourrait aussi être significativement inférieure à celle trouvée en l'absence de sous-couche. Il est probable que la sous-couche de nanotubes ne soit pas imprégnée d'électrolyte du fait du caractère très hydrophobe du dépôt (III.II.2.2) et serve de réserve de gaz diffusant vers les sites catalytiques lors des balayages plus efficacement que lorsqu'il n'y a que de l'oxygène aqueux.

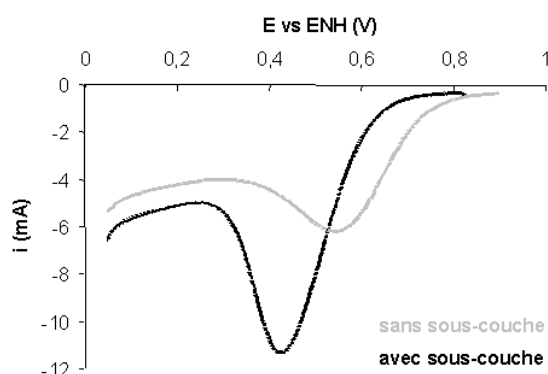


Figure 110 - Voltampérogrammes de réduction de l'oxygène pour 10 mL de dispersion NP Pt-1/NT 1/1 avec et sans sous-couche de 10 mL de dispersion de nanotubes bruts.

Enfin, pour revenir sur la phase de consommation de gaz, nous pouvons préciser que le mouillage total par consommation du gaz ne semble possible que lorsque le

mouillage spontané de l'électrode (par immersion) est bon. Ceci serait à relier au caractère moins hydrophobe de la couche active. Sinon, la chute de pression provoquée par la consommation de l'oxygène ne serait pas assez importante pour faire pénétrer l'électrolyte dans les pores les plus petits. Ainsi le mouillage total par consommation de gaz ne se produit que dans le cas des électrodes contenant des nanoparticules Pt-1 avec un rapport NP/NT relativement élevé (1/1 et 1/2).

L'importance de l'efficacité du mouillage spontané sur la phase de consommation du gaz apparaît de manière drastique si nous considérons les expériences que nous avons réalisées avec les nanoparticules de type Pt-2. En effet dans ce cas les caractéristiques de la phase de consommation du gaz portent la signature du fort caractère hydrophobe de l'enrobage organique des nanoparticules.

### Caractéristiques de la phase de consommation de gaz et électrode de diffusion des gaz

Ce paragraphe vise à souligner l'intérêt futur qu'il y aura à réaliser des **études corrélant le comportement des électrodes** lors de la **phase de consommation du gaz** et le comportement de ces mêmes électrodes en configuration « **électrode de diffusion des gaz** » (électrode flottante). Quelques expériences de ce type ont été menées. Nous présentons ici notamment le cas de deux électrodes de volume filtré de 10 mL mais comportant dans un cas un rapport NP/NT égal à 1/1 et dans l'autre cas un rapport égal à 1/10. Comme nous avons montré dans ce travail, ces deux types d'électrode présentent des phases d'imprégnation par consommation du gaz significativement différentes. Compte tenu de ce que nous avons rappelé ci-dessus l'électrode dans laquelle le rapport NP/NT est de 1/1 va subir un mouillage spontané efficace. En revanche celle qui comporte un rapport NP/NT de 1/10 va à l'issue de la phase de consommation de gaz conserver des porosités contenant de l'oxygène gazeux. La Figure 111 ci-dessous montre la réponse électrochimique de chacune de ces électrodes utilisée en configuration « électrode flottante », la phase gaz étant de l'oxygène pur. Nous constatons que le niveau maximum des courants atteints est plus élevé pour l'électrode dans laquelle le rapport NP/NT est de 1/1. Cependant nous remarquons que le rapport des courants maximums n'est pas du tout dans celui des densités de platine qui sont respectivement de l'ordre de 60  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  et de 7  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ . Ceci signifie que l'utilisation du platine dans l'électrode de rapport NP/NT 1/10 est « plus efficace » que dans celle de rapport 1/1. Ces performances pourraient être associées à l'existence d'une densité de points triples supérieurs dans l'électrode contenant le moins de platine, du fait de l'existence de pores non mouillés.

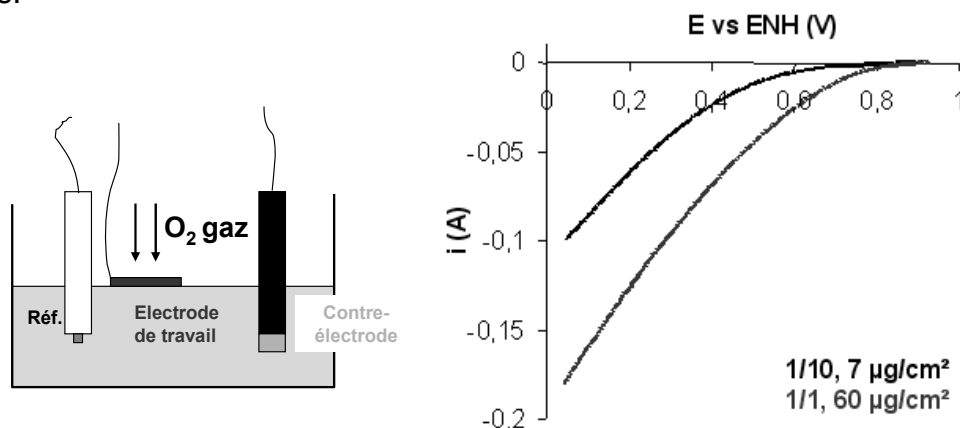


Figure 111 – Dispositif expérimental en « électrode flottante » (à gauche) et voltampérogrammes aller (100 mV/s) en dans cette configuration de deux électrodes NP Pt-1/NT 1/1 et 1/10 (10 mL filtrés).





# Chapitre IV - Traitements de conditionnement des électrodes et tests en pile

## IV.I. Traitements des électrodes

### IV.I.1. Objectifs et intérêts des traitements

Ce chapitre présente les **résultats préliminaires** d'expériences qui seront poursuivies. Il concerne l'étude des caractéristiques des électrodes après des traitements déterminés. Cette étude est suivie de la comparaison entre les caractéristiques originales (électrode « brute ») et finales (électrode « traitée »). Le but des traitements vise en particulier à **modifier**, voire à **éliminer, la couronne organique** des nanoparticules présentes dans les électrodes. Ce type d'étude a plusieurs intérêts. Il y a tout d'abord un **intérêt lié à l'utilisation en pile**. Dans ces dernières les températures de fonctionnement sont supérieures à 80°C, et les électrodes se trouvent en présence d'oxygène, d'eau et de protons. Il apparaît vraisemblable qu'une utilisation prolongée de nos électrodes en pile induise une évolution chimique de l'enrobage organique des nanoparticules. Il est donc intéressant de connaître l'évolution des caractéristiques de la réponse des électrodes suite à des traitements déterminés visant à altérer la couronne organique des nanoparticules. Il y a également un **intérêt fondamental** aux études évoquées ci-dessus. Comme nous le verrons, les électrodes subissent naturellement à l'air une évolution chimique qui se traduit par une évolution de leur réponse électrochimique. Il est crucial de comprendre l'origine de ces évolutions pour appréhender le fonctionnement de ces objets particuliers que sont les nanoparticules utilisées dans ce travail.

Précisons aussi que depuis le début des travaux menés au laboratoire sur les nanoparticules de platine enrobées, se pose la question de l'effet de la couronne organique sur la réponse électrochimique vis-à-vis de différents systèmes rédox<sup>25</sup>. Les systèmes à base de nanoparticules Pt-1 et Pt-2 que nous étudions ont montré une activité électrochimique importante malgré la présence de cette couronne, qui occupe pourtant potentiellement des sites catalytiques. D'autres systèmes semblables ont nécessité une activation (thermique ou électrochimique) pour faire apparaître leurs propriétés électrocatalytiques<sup>91 92</sup>. Nous pouvons nuancer ce qui vient d'être dit en notant que si la réduction de l'oxygène n'est pas trop inhibée par la couronne organique, ce n'est pas le cas en revanche des phénomènes d'adsorption-désorption des protons. La **surface électroactive** déterminée par l'étude de ces phénomènes est pourtant un moyen de caractériser l'activité catalytique potentielle des systèmes contenant du platine. Comme nous le verrons, les tests réalisés en pile montrent, comparés aux systèmes commerciaux bien plus fortement chargés en platine, des **performances de nos électrodes tout à fait encourageantes** lorsqu'elles sont utilisées en anode et en cathode. Il y a donc une **contradiction apparente** entre ces performances et les surfaces électroactives que nous mesurons par adsorption-désorption des protons. De ce point de vue l'étude des évolutions

observées suite à l'altération de l'enrobage des nanoparticules est susceptible d'apporter des éléments de compréhension.

Dans ce chapitre, après avoir introduit quelques informations sur l'évolution des électrodes exposées à l'air, nous présentons ainsi quelques études préliminaires réalisées dans le but d'altérer ou d'éliminer la couronne organique des nanoparticules de platine. Un point important à souligner est que nous nous efforçons de préserver autant que possible les caractéristiques du cœur des nanoparticules de platine (taille, structure) et la répartition des nanoparticules sur les nanotubes, compte tenu de l'influence connue de la taille et de la structure des nanoparticules sur leur activité catalytique. L'efficacité des traitements sera évaluée chimiquement par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS), et structuellement par microscopie électronique (MEB et MET) et par diffraction des rayons X (DRX). Enfin, les réponses électrochimiques seront comparées, en réduction de l'oxygène et en adsorption-désorption des protons. Les voltampérogrammes qui vont être montrés ont été enregistrés dans l'acide perchlorique à 1 mol/L, et à une vitesse de balayage de 100 mV/s.

Enfin, la fin de ce chapitre présente quelques résultats obtenus aux cours de tests en pile menés avec nos électrodes à la Direction de la Recherche Technologique du CEA. Ces tests ont été réalisés sur des électrodes brutes et des électrodes ayant subi un traitement susceptible d'altérer l'enrobage organique des nanoparticules.

## IV.1.2. Evolution des électrodes à l'air

### IV.1.2.1. Introduction

Comme nous l'avons présenté au I.II.1 (p.28), les nanoparticules utilisées dans nos études sont réalisées à partir de nanoparticules « mères » fonctionnalisées chimiquement par la 4-mercaptoaniline. Des études antérieures à ce travail de thèse ont montré que cette molécule subissait au cours du temps, des **phénomènes d'oxydation** aussi bien en solution qu'à l'état solide<sup>93</sup>. L'oxydation des molécules se traduit par une instabilité à court terme des solutions de nanoparticules fonctionnalisées. Comme le montrent les caractérisations XPS, les évolutions les plus claires concernent l'**atome de soufre** qui après évolution chimique se retrouve dans un **environnement oxygéné** (espèces SO<sub>x</sub>). Parallèlement, quelques expériences ont montré que la réponse électrochimique d'électrodes à base de films de Langmuir-Blodgett élaborés avec les nanoparticules fonctionnalisées par la 4-mercaptoaniline s'améliorait quelques mois après leur réalisation. Il apparaît raisonnable de relier cette évolution des propriétés électrochimiques aux phénomènes d'oxydation caractérisés par analyse XPS. Lorsque nous modifions l'enrobage organique initial par réaction de surgreffage, nous obtenons des solutions de nanoparticules dont la stabilité à long terme est très bonne (Annexe 1. ). Cette caractéristique suggère que les molécules formées par les réactions de surgreffage présentent une stabilité bien meilleure que les molécules de 4-mercaptoaniline. Des ATG ont montré que les nanoparticules surgreffées (Pt-1 et Pt-2) comportent une proportion importante (60 %) de molécules de 4-mercaptoaniline qui n'ont pas été modifiées (I.II.1). Nous avons abordé une étude visant à mettre en évidence l'évolution de la réponse électrochimique des électrodes comportant les nanoparticules Pt-1 et Pt-2 au cours du temps. Nous avons aussi suivi l'évolution chimique d'échantillons conservés à l'air et n'ayant pas subi d'études

électrochimiques. Les spectres XPS sont ici exploités de manière qualitative. Ils ont été réalisés par Jacky Vigneron, à l'Institut Lavoisier de l'Université de Versailles.

Pour les études électrochimiques nous avons suivi dans le temps différents échantillons de 10 mL filtrés, de rapports NP/NT 1/1, pour les surgreffages Pt-1 et Pt-2 (l'imprégnation par mouillage à l'éthanol étant pratiqué pour ces derniers).

#### IV.1.2.2. Evolution des réponses électrochimiques

Nous avons constaté une évolution des réponses électrochimiques dans le sens d'une amélioration des propriétés electrocatalytiques des composites. Après plusieurs mois (typiquement 5 mois) de stockage dans leur boîte, les échantillons présentent une **augmentation de tous les paramètres caractéristiques** tirés des voltampérogrammes : courants et potentiels de pic en réduction de l'oxygène (aire de diffusion  $\times 1,5$ , paramètre cinétique  $+ 100$  mV), courant capacitif (légère augmentation de l'ordre de 0,1 mA), aire électroactive (résultats variables mais toujours dans le sens d'une augmentation). L'évolution est similaire pour Pt-1 (Figure 112) et Pt-2 (Figure 113). Dans ce dernier cas les résultats présentés sont ceux obtenus après mouillage à l'éthanol de la couche active (Figure 106).

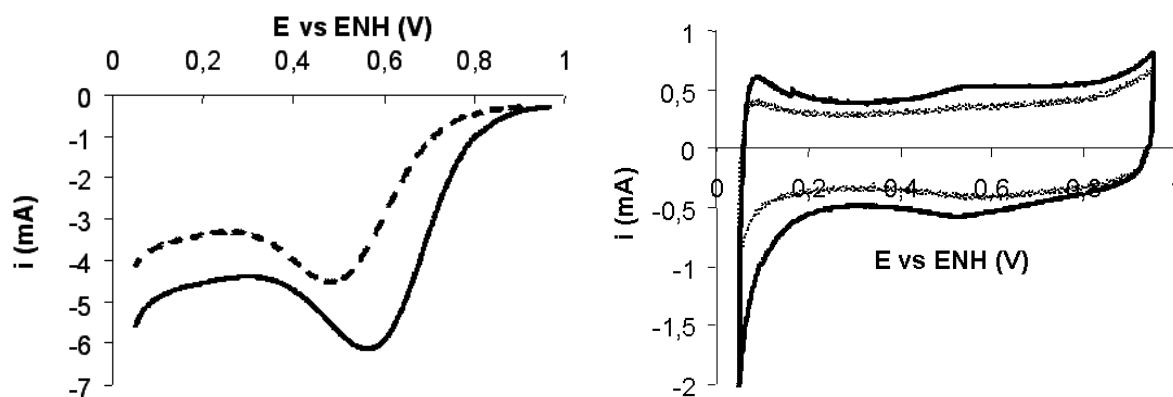


Figure 112 - Voltampérogrammes de réduction de l'oxygène (à gauche) et après élimination de l'oxygène par bullage d'argon (à droite) pour deux échantillons Pt-1/NT 1/1 : réponse d'un échantillon neuf en tirets, et d'un échantillon laissé 5 mois dans sa boîte (air) en trait pleins.

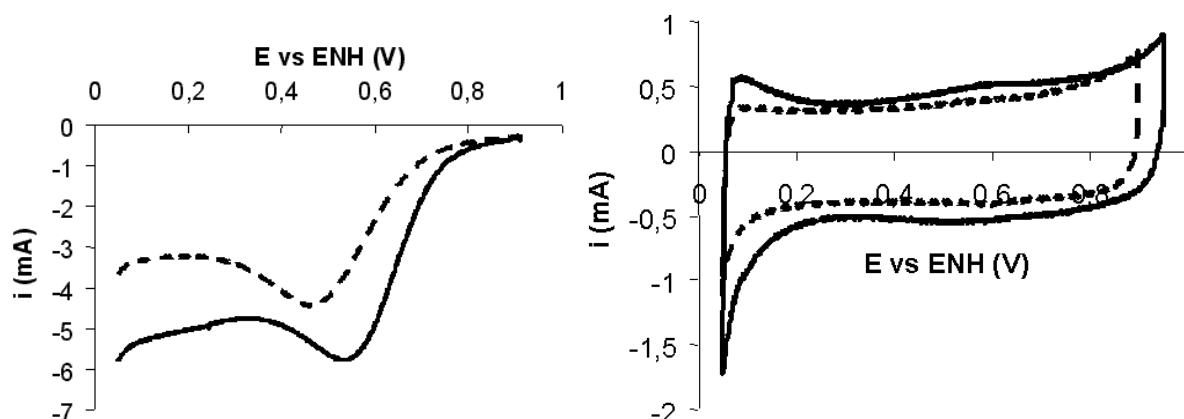


Figure 113 - Voltampérogrammes de réduction de l'oxygène (à gauche) et après élimination de l'oxygène par bullage d'argon (à droite) pour deux échantillons Pt-2/NT 1/1 : réponse d'un échantillon neuf en tirets, et d'un échantillon laissé 5 mois dans sa boîte (air) en traits pleins.

### IV.1.2.3. Evolution des signaux XPS

Les figures ci-dessous montrent les spectres XPS (voir Annexe 6. ) enregistrés sur des échantillons à base de nanoparticules Pt-1 et Pt-2. Les signaux observés concernent les électrons  $4f$  du platine, les électrons  $2p$  du soufre et les électrons  $1s$  de l'azote. Nous montrons les spectres des échantillons quelques jours après leur fabrication puis ceux enregistrés après environs quatre mois de vieillissement spontané à l'air ambiant (Pt-1 Figure 114, Pt-2 Figure 115).

Pour Pt-1 comme pour Pt-2 le signal initial du soufre rassemble plusieurs types d'environnements. Dans les deux cas trois types d'atomes de soufre différents coexistent : deux types de soufre liés au platine (liaisons Pt-S à fort caractère covalent) correspondant aux molécules de 4-mercaptoaniline surgreffées et non surgreffées, et un type de soufre introduit par les molécules de surgreffage (cycle thiophène pour Pt-1 et fonction thiourée pour Pt-2). Le phénomène de vieillissement de l'enrobage organique de Pt-1 et Pt-2 se caractérise par l'apparition d'un nouveau signal situé vers 168 eV attribué à un **état oxydé du soufre S  $2p$** . D'après la littérature<sup>94</sup> cette valeur correspond à l'atome de soufre dans un environnement oxygéné. Comme ce qui a été montré sur la nanoparticule ne comportant que la mercaptoaniline (particule fonctionnalisée Pt-0) une oxydation se produirait donc au niveau de la liaison Pt-S pour former des espèces de type  $SO_x$ . Concernant le platine nous constatons en particulier pour Pt-1, un élargissement du pic qui suggère l'apparition d'un deuxième environnement pour le platine. Comme le montrent les études réalisées antérieurement l'évolution du signal du platine pourrait être corrélée à celles observées sur le soufre<sup>93</sup>. Sur Pt-2 l'évolution du signal du platine est visiblement moins importante. Ceci pourrait être relié à un degré d'oxydation moins important du soufre comme en attestent les poids relatifs des signaux originaux du soufre S  $2p$  et du soufre oxydé plus faible dans le cas de Pt-2 comparé à Pt-1. L'évolution moindre de la particule Pt-2 semble également visible sur le signal du à l'azote qui évolue peu comparé à ce qui est observé sur Pt-1.

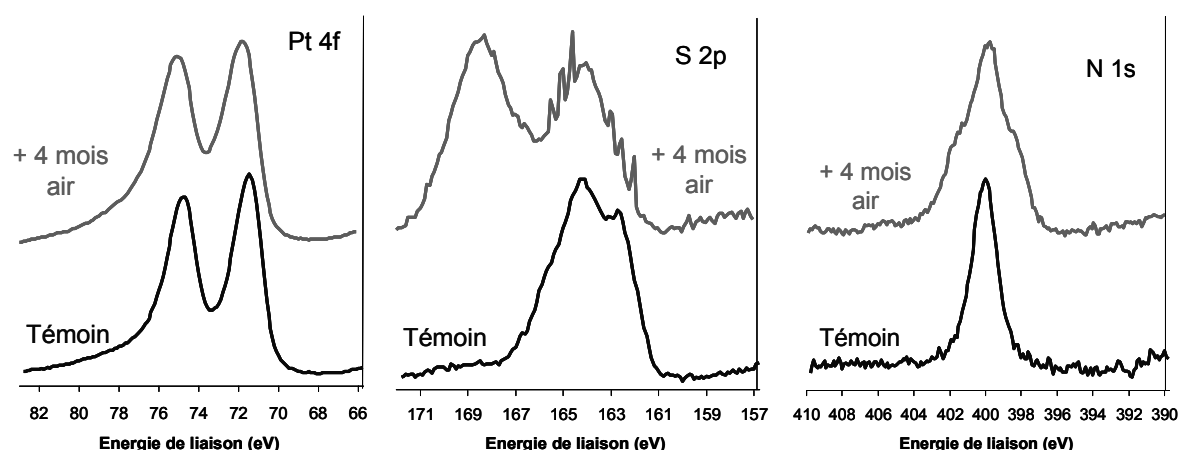


Figure 114 - Evolution à l'air des signaux XPS de composites Pt-1/NT 1/1 sur environ 4 mois : état initial en noir, échantillon laissé à l'air en gris.

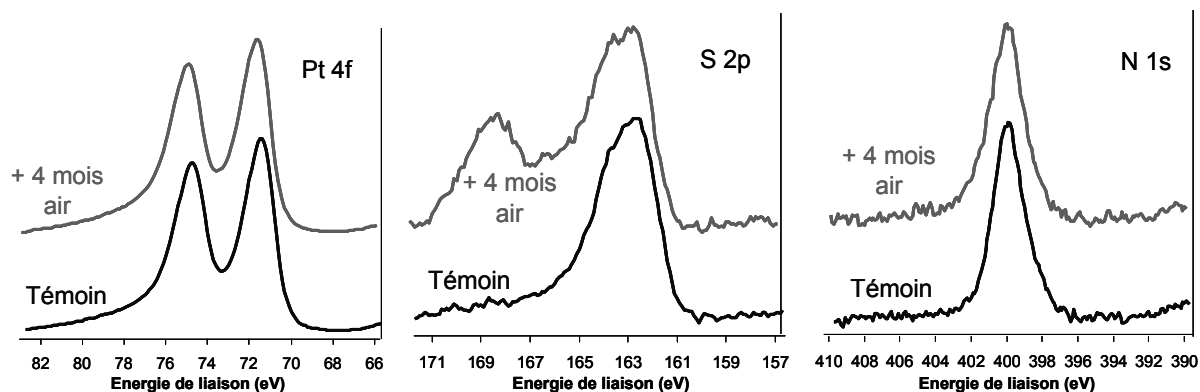


Figure 115 - Evolution à l'air des signaux XPS de composites Pt-2/NT 1/1 sur environ 4 mois : état initial en noir, échantillon laissé à l'air en gris.

#### IV.1.2.4. Conclusion : dégradation de la couronne organique à l'air et amélioration des performances électrocatalytiques

Nous avons évoqué le fait que les nanoparticules Pt-0 présentait une instabilité au niveau de leur couronne organique. Des signes d'oxydation de cette couronne en solution ou à l'air avaient en effet été précédemment constatés. Dans les particules surgreffées, il reste une partie importante de molécules n'ayant pas réagi. Nous avons constaté une évolution temporelle pour des électrodes contenant des nanoparticules surgreffées. Il n'est pas possible en l'état de déterminer si les évolutions observées au niveau de la liaison Pt-S concernent uniquement les molécules de mercaptoaniline non surgreffées ou si les molécules issues des surgreffages sont concernées. Des expériences complémentaires et une analyse quantitative des spectres pourraient permettre d'avancer des éléments de réponse. Nous avons constaté que les évolutions à l'air se passent sur des échelles de temps assez grandes, lors d'un simple stockage des échantillons dans leur boîte sous air ambiant. **L'évolution des réponses électrochimiques pourrait être associée à celle observée en XPS.** Dans les deux cas les évolutions constatées se produisent lentement. La **perte probable d'une partie de la couronne et/ou la modification de la liaison Pt-S** pourrait contribuer à rendre la surface du platine plus accessible et provoquer une **amélioration des performances électrocatalytiques** des électrodes. Là encore des expériences complémentaires, couplant systématiquement l'électrochimie et l'analyse XPS pourraient permettre d'apporter des éléments plus précis.

### IV.1.3. Traitement thermique

Le point important à retenir de l'étude précédente est le fait que c'est vraisemblablement l'élimination ou la modification des liaisons chimiques impliquant l'enrobage organique qui provoque une amélioration de la réponse électrochimique des électrodes. Nous avons donc abordé quelques études préliminaires visant à modifier ou éliminer la couronne organique des nanoparticules présentes dans nos électrodes. Nous avons d'abord soumis les électrodes à des traitements thermiques sous air. Dans ces expériences la difficulté réside dans le fait de **modifier l'enrobage organique sans altérer le cœur des nanoparticules elles-mêmes**. Il faut ici souligner que cet objectif n'est pas forcément accessible car les molécules présentes à la surface des nanoparticules contribuent à diminuer l'énergie libre de

surface du système et donc à le stabiliser. Le comportement des nanoparticules sous Analyse Thermo-Gravimétrique (ATG) nous a guidé dans le choix d'une température de traitement. Le résultat d'une telle analyse est présenté ci-dessous (Figure 115) :

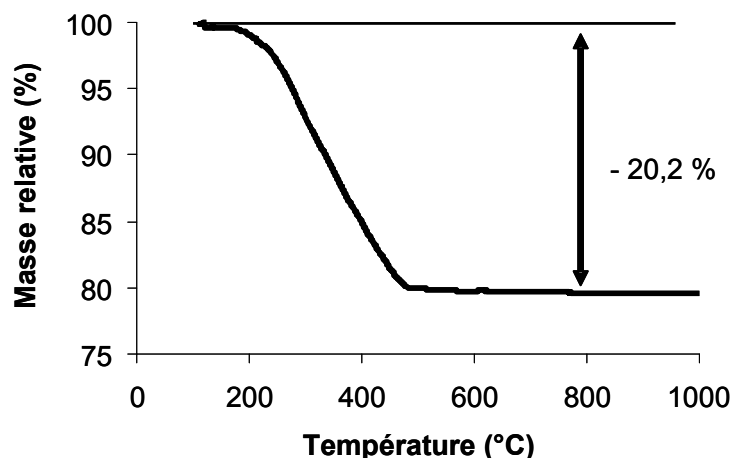


Figure 116 - ATG sur une poudre de nanoparticules Pt-1 montrant la présence de 20 % de matière organique environ à la surface du platine et le début de la perte de masse vers 200 °C.

Les ATG sur le type de nanoparticules que nous utilisons ont permis de mettre en évidence le comportement thermique de l'enrobage. Les expériences sont ici effectuées sous atmosphère inerte (argon). La perte de masse commence à apparaître à des températures de l'ordre de **180 à 200°C**. Nous avons donc choisi cette gamme de température comme limite pour nos traitements, des traitements à température supérieure pouvant occasionner différents phénomènes parasites sur le carbone ou le Téflon du feutre, voire au niveau des nanoparticules. La littérature mentionne, pour comparaison, des traitements thermiques à 400°C pendant 1 h pour des nanoparticules de platine enrobées de triphénylphosphine et associées à des nanotubes de carbone<sup>77</sup>. Dans ce cas, une augmentation de la taille moyenne des nanoparticules est observée. Celle-ci peut être reliée à la chute de la température de fusion des métaux dès lors qu'ils sont sous forme de nanoparticules comme cela est illustré sur la Figure 117.

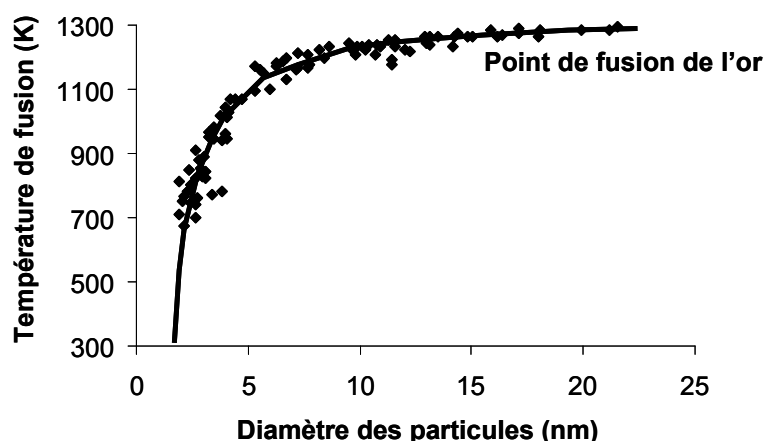


Figure 117 - Variation de la température de fusion de l'or en fonction du diamètre de la nanoparticule<sup>95</sup>.

Nous avons donc effectué nos traitements thermiques sous air atmosphérique à 200°C pendant 1, 2 et 4h sur plusieurs échantillons simultanément, certains ont

ensuite été caractérisés en électrochimie, tandis que d'autres étaient analysés par XPS. Enfin nous avons également réalisé quelques caractérisations par microscopie électronique en transmission d'une part, quelques caractérisations par diffraction des rayons X d'autre part (en collaboration avec P.-A. Albouy du Laboratoire de Physique des Solides CNRS-université Paris-Sud). Ceci a été fait dans le but de déceler d'éventuelles modifications des caractéristiques du cœur de platine.

#### IV.1.3.1. Réponses électrochimiques

Les voltampérogrammes de réduction de l'oxygène aqueux et d'adsorption-désorption des protons ont été enregistrés pour les différents temps de traitement (Figure 118). Nous avons noté une **importante amélioration de la cinétique de réduction de l'oxygène** quel que soit le temps de traitement. De même, l'**adsorption-désorption des protons après traitement** fait apparaître une **structuration caractéristique du platine**, avec des épaulements visibles associés à la présence de plans cristallins particuliers accessibles en surface des nanoparticules. Cependant, nous pouvons constater que les différences entre échantillons traités pendant 1h, 2h et 4h ne sont pas significatives. Les phénomènes se produisant à la surface des nanoparticules interviennent donc a priori principalement pendant la première heure de traitement. Enfin, les valeurs de surfaces électroactives mesurées déduites de  $A1$  et  $A2$  sont maintenant à peu près égales pour les différents temps de traitement. Nous trouvons typiquement  $A_{el}(A1) = 27 \text{ cm}^2$  et  $A_{el}(A2) = 24 \text{ cm}^2$ . Rappelons que la surface d'une nanoparticule de 2 nm (taille initiale du cœur de platine des nanoparticules) peut être estimée par un calcul en assimilant l'objet à une sphère. La surface spécifique associée vaut :

$$S_s = \frac{6}{\rho_{Pt} d}$$

Nous obtenons, pour 80  $\mu\text{g}$  de platine typiquement déposés sur des électrodes Pt-1/NT 1/2 de 10 mL filtrés une surface disponible de 76  $\text{cm}^2$ . Les aires mesurées sont donc encore inférieures à cette surface estimée du cœur de platine. La différence vient probablement de la difficulté de connaître précisément la surface *accessible*. Si nous tenons compte du fait qu'une particule a une partie de sa surface en contact avec les nanotubes et que les nanoparticules sont proches les unes des autres (en 1/1 et 1/2 notamment), il est possible d'expliquer que la totalité de la surface ne soit pas accessible à l'électrolyte. Ainsi, en prenant la surface « projetée » des nanoparticules (celle d'un disque de 2 nm de diamètre), la surface spécifique correspondante  $S_{sp}$  s'écrit :

$$S_{sp} = \frac{3}{2\rho_{Pt} d}$$

Pour la quantité de nanoparticules correspondante aux échantillons traités thermiquement, nous obtenons une surface projetée totale de 19  $\text{cm}^2$  ce qui est dans l'ordre de grandeur des valeurs expérimentales.



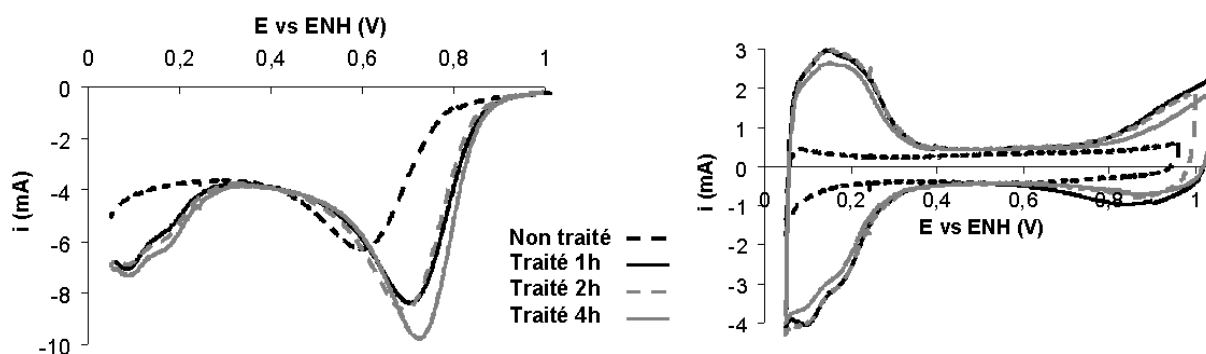


Figure 118 - Voltampérommes de réduction de l'oxygène (à gauche) et d'adsorption-désorption des protons en solution désaérée (à droite) pour des électrodes Pt-1/NT 1/2 sur feutre non traité et traité 1h, 2h et 4h à 200°C sous air.

#### IV.1.3.2. Analyses XPS

Les analyses XPS confirment le fait que les phénomènes se produisant à la surface des nanoparticules ont lieu principalement pendant la première heure de traitement. Les signaux du soufre et de l'azote après traitement pendant 1, 2 et 4h sont quasiment superposables. Il y a déplacement du pic du soufre vers les hautes énergies, et son intensité est faible comparée à celle du signal des échantillons bruts. Pour l'azote, il y a élargissement du pic et, de même, diminution forte de son intensité. Le signal du platine est quant à lui inchangé après traitement.

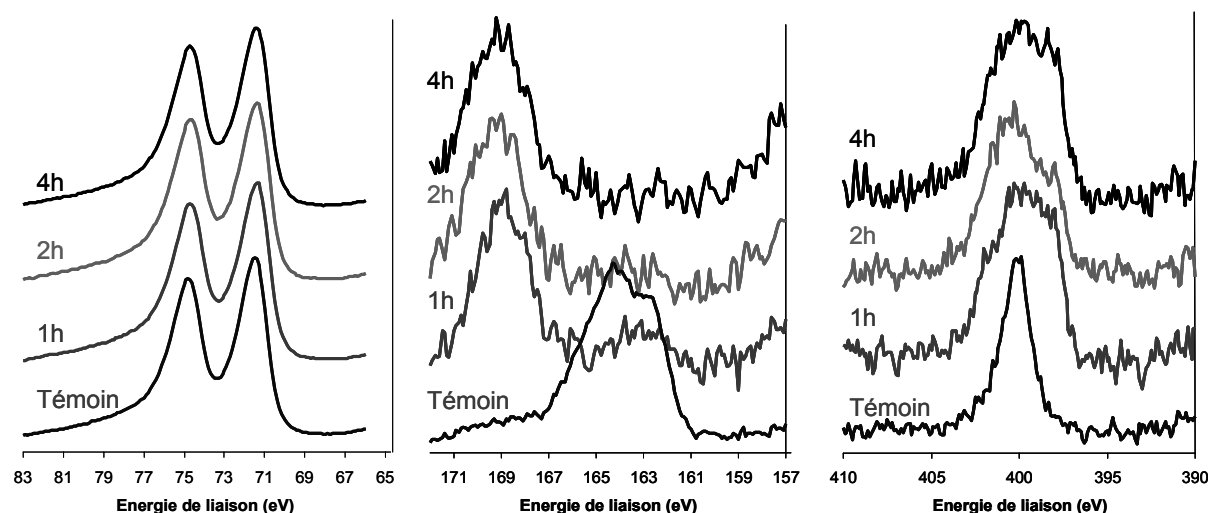


Figure 119 - Signaux XPS normalisés du platine Pt 4f (gauche), du soufre S 2p (milieu) et de l'azote N 1s (droite) pour des échantillons Pt-1/NT 1/2 sur feutre traités thermiquement à 200 °C pendant 1, 2 et 4h comparés à un échantillon non traité.

#### IV.1.3.3. Evolution structurelle des nanoparticules

Compte tenu de ce qu'indique la littérature, il était important de voir l'effet de notre traitement sur la structure des nanoparticules. Nous avons pu déterminer des modifications de leur taille après ce traitement thermique. Les clichés de MET suggèrent des différences de taille des nanoparticules avant et après traitement (Figure 120). Une modification de la forme des nanoparticules pourrait s'être également produite mais elle est difficile à évaluer sur ces clichés. Nous avons cherché à quantifier par diffraction des rayons X (mesure de taille de cristallites par

application de la formule de Scherrer) la modification de taille des nanoparticules suggérées par les images MET.

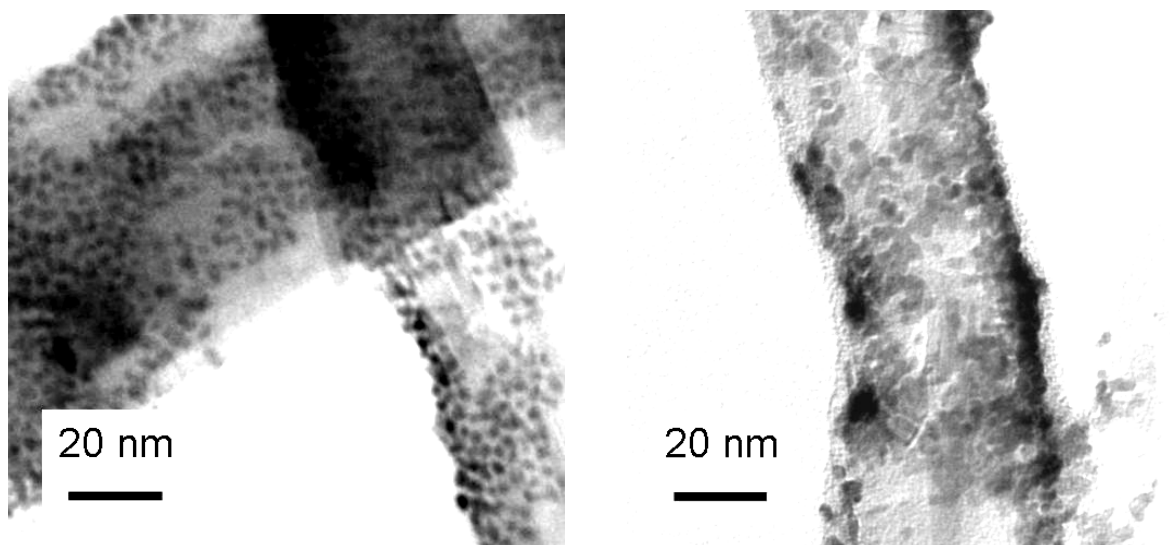


Figure 120 - Clichés MET d'un composite NP Pt-1/NT 1/2 avant (à gauche) et après 2h de traitement thermique à 200°C sous air (à droite).

Nous avons ainsi confirmé l'impression visuelle d'augmentation de taille des nanoparticules, en accord avec la « fusion » partielle de ces dernières et leur coalescence : les pics de diffraction de rayons X des échantillons traités sont systématiquement plus fins que ceux des échantillons non traités (Figure 121).

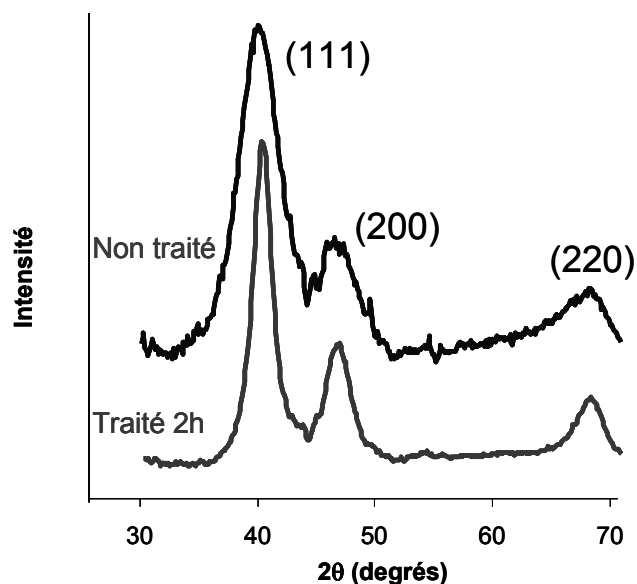


Figure 121 – Spectres de diffraction des rayons X (corrigés du fond dû aux nanotubes et au capillaire) d'un échantillon traité thermiquement pendant 2h à 200°C sous air comparé à celui d'un échantillon non traité.

Il n'a pas été possible de mesurer une augmentation de taille en lien avec la longueur du traitement (Tableau 7) : les variations sur les mesures sont importantes et sont probablement liées aux incertitudes résidant dans les corrections des fonds dus aux nanotubes et au capillaire de verre contenant le prélèvement de composite.

Il faut aussi préciser que ces mesures sont réalisées sur des quantités de matières faibles.

Brut	Traité 1h	Traité 2h	Traité 4h
1,9 nm	3,4 nm	2,5 nm	2,8 nm

Tableau 7 - Taille des nanoparticules déduites de la formule de Scherrer pour les échantillons bruts et traités.

Il s'avère donc que le **traitement thermique** que nous avons effectué **modifie à la fois les caractéristiques liées à la couronne organiques des nanoparticules et celles du cœur de platine**. Sous réserve que les nanoparticules soient toujours monocristallines et si nous prenons une taille moyenne de l'ordre de 3 nm nous devrions observer une diminution de la surface spécifique projetée et donc en théorie une diminution de surface active. Compte tenu de la très forte augmentation de surface active indiquée par l'électrochimie après traitement nous pouvons suggérer que l'origine de cette évolution est plutôt liée à la **dégradation de l'enrobage organique des nanoparticules**. Ces expériences illustreraient donc la spécificité de nos systèmes portant un enrobage organique du point de vue de la détermination de leur surface active par adsorption-désorption des protons. Des expériences complémentaires sont nécessaires afin de clarifier ces effets. Nous pensons en particulier à **diminuer considérablement la température du traitement thermique**. Ainsi une expérience a pu être menée à **100°C** sous air. Les analyses XPS et par diffraction des rayons X sont en cours. Nous décelons tout de même, avec un tel traitement pendant 4 heures, une évolution de la réponse électrochimique de l'électrode. L'amélioration de la réponse en réduction de l'oxygène est visible après traitement de même que l'augmentation importante de la surface active mesurée par adsorption-désorption des protons (Figure 122). Il est intéressant de remarquer ici la différence notable entre l'effet du traitement thermique à 200°C et 100°C sur les caractéristiques de cette dernière : tandis que le traitement à 200°C fait apparaître des pics et épaulements de courant classiquement observés sur le platine (Figure 118, droite), nous n'observons pas ces évolutions sur l'échantillon traité à 100°C. Nous pouvons souligner que malgré la forte augmentation de surface spécifique, il semble bien que nous conservons une **réponse plutôt typique de la présence des molécules organiques** à la surface du platine (absence de structuration et asymétrie des charges d'adsorption et de désorption).

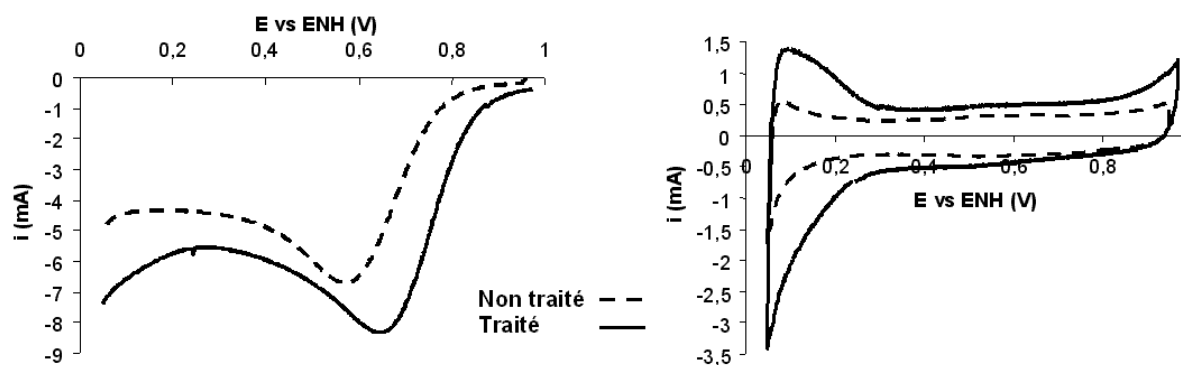


Figure 122 - Voltampérogrammes de réduction de l'oxygène (à gauche) et d'adsorption-désorption des protons en solution désoxygénée (à droite) pour des échantillons non traité et traité 4h à 100°C sous air.

## IV.1.4. Traitement électrochimique

Un autre type de post-traitement cette fois-ci électrochimique a été abordé. **L'élimination de la couronne par désorption** en réduction est possible d'après la littérature qui rapporte des études menées sur des couches auto-assemblées de thiols sur des surfaces d'or, d'argent ou de platine<sup>96 97</sup>. Cependant, elle nécessite l'emploi d'un autre solvant que l'eau ou de travailler en milieu basique sous peine de provoquer un dégagement d'hydrogène dans l'électrode. Ces conditions expérimentales s'éloignant de celles que nous avons utilisées au cours de ce travail nous avons préféré explorer la modification de nos électrodes dans le milieu que nous avons utilisé en cherchant à provoquer des **modifications par oxydation**. L'objectif visé est l'oxydation des liaisons Pt-S suivie éventuellement de la désorption des molécules. Ces processus sont également rapportés dans la littérature sur des couches auto-assemblées de thiols sur métaux nobles<sup>98</sup>. Cependant, comme dans le cas des traitements thermiques nous allons voir que la difficulté consiste encore à altérer la couronne organique sans modifier les caractéristiques du cœur de platine. Les expériences ont donc consisté à déplacer progressivement la borne de potentiel en oxydation vers des valeurs de potentiel de plus en plus élevées. Ces expériences ont été menées sur des électrodes correspondant à 10 mL filtrés d'une association Pt-1/NT=1/1. Des résultats similaires ont été obtenus avec Pt-2.

### *IV.1.4.1. Evolution des réponses électrochimiques pendant le traitement*

D'abord, nous avons déterminé l'évolution des voltampérogrammes avec et sans oxygène lorsque la borne d'oxydation est poussée vers des valeurs plus positives (Figure 123). Nous avons commencé par la phase de consommation du gaz contenu dans les électrodes suite à leur immersion dans l'électrolyte et le bullage d'oxygène. Puis nous avons enregistré la réponse de l'électrode en réduction de l'oxygène aqueux, ce qui nous donne la réponse initiale sous oxygène, le potentiel de repos étant typiquement de l'ordre de 0,95 V vs ENH. Nous dégazons ensuite la solution avec un bullage d'argon et nous effectuons des balayages jusqu'à cette même valeur de potentiel, ce qui nous donne la réponse initiale de l'électrode sous argon. Puis nous effectuons 50 balayages à une valeur de potentiel fixée à 1,10 V vs ENH, toujours en solution désoxygénée. Nous constatons peu d'évolution de la surface électroactive. Nous bullons alors de l'oxygène pur pour obtenir la nouvelle réponse de réduction de l'oxygène aqueux. Là aussi, pas d'évolution à noter en ce qui concerne le courant et le potentiel de pic. L'allure du voltampérogramme après le pic de réduction de l'oxygène semble cependant légèrement modifiée. Nous recommençons ensuite le bullage d'argon et les balayages sans oxygène, mais pour 50 balayages jusqu'à 1,25 V vs ENH. Nous notons immédiatement une augmentation de surface électroactive, ainsi qu'un courant d'oxydation élevé qui semble s'établir à partir d'environ 1,10 V. Dans cette gamme de potentiel, ce courant d'oxydation peut concerner la couronne organique des nanoparticules mais également l'oxydation de la surface du platine<sup>112</sup>. Au bout du cinquantième balayage le signal n'est pas stabilisé, nous repassons sous saturation d'oxygène aqueux pour observer la modification de la réponse de réduction de l'oxygène. Nous constatons ainsi que le courant et le potentiel de pic ont également été modifiés dans le sens d'une amélioration nette des performances de l'électrode. Cinquante balayages en solution désoxygénée sont alors effectués, à nouveau jusqu'à 1,25 V. Les voltampérogrammes laissent progressivement apparaître comme lors des

traitements thermique des épaulements et pics distincts dans la partie adsorption / désorption des protons. Nous remarquons alors typiquement autour du quarantième balayage la stabilisation voire la légère décroissance de la surface électroactive. Nous décidons d'arrêter là notre protocole, une baisse de surface électroactive n'étant pas le but recherché. Après retour sous saturation d'oxygène aqueux, nous voyons que l'amélioration de la cinétique de réduction de l'oxygène est beaucoup moins nette qu'après les cinquante premiers balayages jusqu'à ce potentiel. Nous avons donc décidé de fixer notre potentiel limite à cette valeur de 1,25 V vs ENH et de voir l'effet qu'a eu ce traitement sur la couronne organique et les nanoparticules. Nous pouvons noter que les valeurs de surface active aller et retour sont à nouveau très proches :  $A_{el}(A1) = 34 \text{ cm}^2$  et  $A_{el}(A2) = 30 \text{ cm}^2$ , et proches également de la surface projetée calculée des nanoparticules ( $40 \text{ cm}^2$ ).

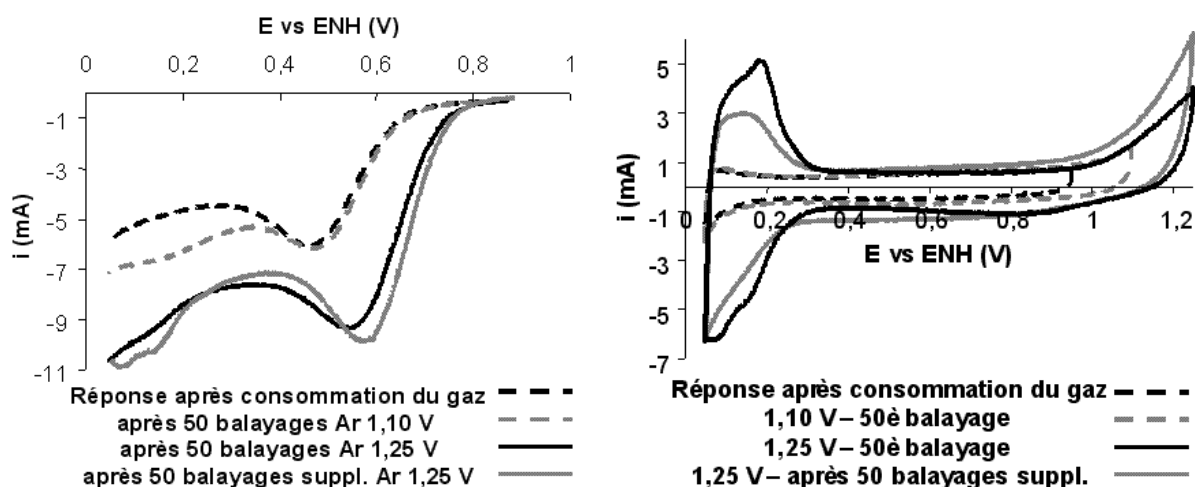


Figure 123 - Evolution des voltampérogrammes d'électrodes Pt-1/NT 1/1 sur feutre traitées électrochimiquement au fur et à mesure du traitement. A gauche, réduction de l'oxygène aqueux ; à droite, voltampérogrammes en solution désoxygénée.

#### IV.1.4.2. Analyses XPS

Les analyses XPS (Figure 124) ne montrent pas d'évolution au niveau du signal du platine. Malgré les potentiels élevés atteints, il n'y a pas d'oxydation visible (elle se manifesterait par un décalage des pics vers les hautes énergies). En revanche, l'évolution chimique de la couronne organique est flagrante. Malgré la présence de signaux résiduels du soufre et de l'azote, nous pouvons déduire de leur aspect fortement bruité la plus faible proportion de ces éléments dans les électrodes traitées par rapport aux électrodes non traitées. D'autre part, ces signaux montrent une évolution dans le sens d'une oxydation : apparition d'un pic à haute énergie pour le signal du soufre, élargissement du pic pour l'azote.

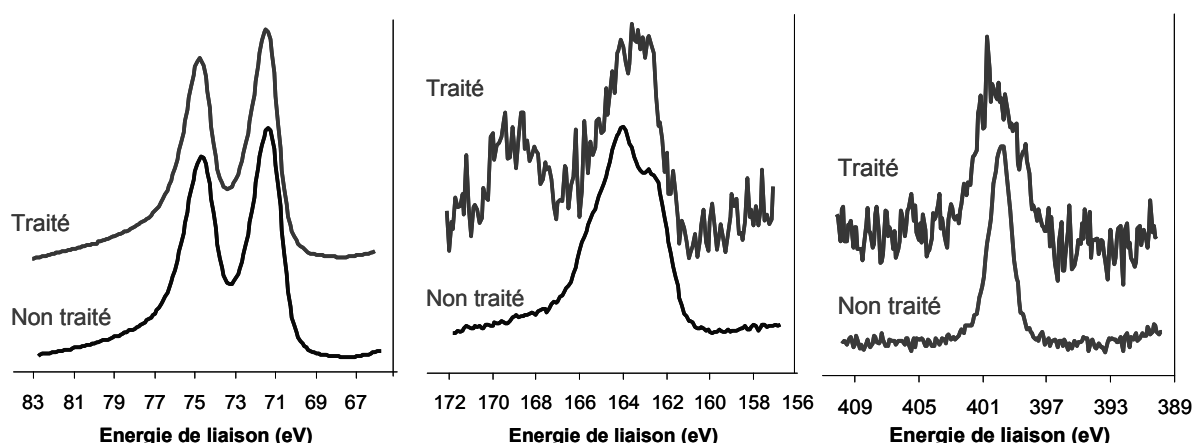


Figure 124 - Signaux XPS normalisés du platine Pt 4f (à gauche), du soufre S 2p (milieu) et de l'azote N 1s (droite) pour une électrode Pt-1/NT 1/1 / feutre traitée électrochimiquement (borne d'oxydation à 1,25 V) comparés aux signaux d'une électrode non traitée.

#### IV.1.4.3. Evolution structurelle des nanoparticules

Une fois mise en évidence l'altération très prononcée de la couronne organique, il reste à voir l'influence du traitement sur la structure des nanoparticules de platine. La littérature récente<sup>99</sup> mentionne par exemple de nets effets de restructuration et d'agglomération des nanoparticules pour des composites NP/NT (SWNT) à des potentiels allant jusqu'à 1,45 V vs ENH.

L'effet de restructuration par notre traitement est visible au MEB (Figure 125). Les mesures de diffraction des rayons X donnent par ailleurs une taille typique de cristallite de **2,9 nm après traitement**, contre 1,9 nm initialement. L'altération de la couronne organique, qui favorise l'augmentation de la surface électroactive, est donc concurrencée par l'augmentation de taille des nanoparticules (qui diminue l'aire de catalyseur accessible). Cela est confirmé par la baisse de l'aire électroactive lorsque nous augmentons le nombre de balayages jusqu'à 1,25 V vs ENH ou que nous poussons encore le traitement à des valeurs plus élevées en oxydation (1,45 V vs ENH). Par exemple, dans ce dernier cas, nous avons constaté une augmentation de la taille de cristallites mesurée par diffraction des rayons X jusqu'à 4,0 nm. Nous avons voulu vérifier au MET la structure des nanoparticules. Nous mettons ainsi en évidence une sorte de « **frittage** » des nanoparticules comme dans la publication citée (Figure 126 droite). De plus ces clichés suggèrent que l'on ne serait plus en présence d'objets monocristallins.

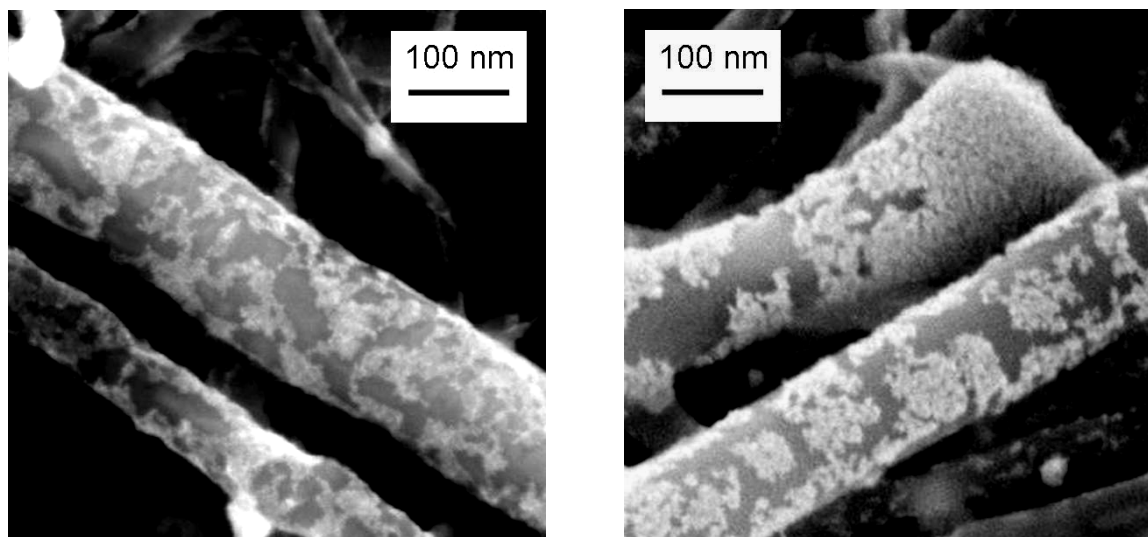


Figure 125 – Images MEB d'électrodes Pt-1/NT 1/1 sur feutre non traitée (à gauche) et traitée électrochimiquement jusqu'à 1,25 V vs ENH (à droite).

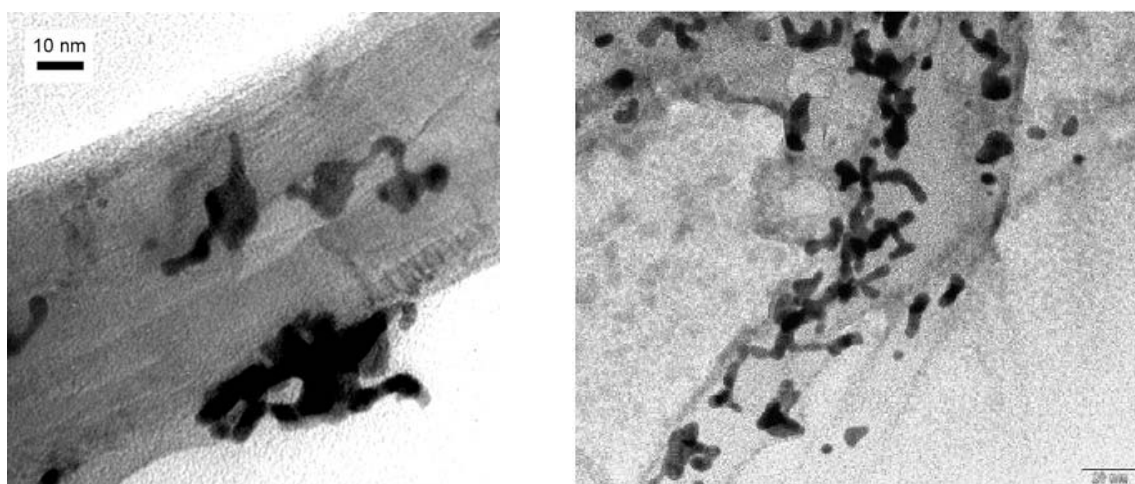


Figure 126 – Clichés MET de composite Pt-1/NT 1/1 (à gauche) et SWNT/Pt (à droite – nanoparticules non enrobées initialement<sup>99)</sup>) après traitement électrochimique jusqu'à 1,45 V vs ENH.

#### IV.1.5. Traitement oxydatif à l'eau oxygénée

D'autres résultats partiels montrent la possibilité d'effectuer un traitement à l'eau oxygénée. C'est un traitement oxydatif, à température ambiante. Les électrodes, une fois constituées, sont plongées dans de l'eau oxygénée commerciale à 30 % pure ou diluée. Ce traitement provoque un dégagement de gaz (dismutation de l'eau oxygénée en oxygène et en eau), qui **peut endommager la couche active** : nous avons observé une perte de matière sur des électrodes traitées trop longtemps, conséquence d'un dégagement gazeux important.

Des électrodes Pt-1/NT 1/1 ont été traitées de différentes manières avec de l'eau oxygénée mais toutes les caractérisations n'ont pas été faites, notamment MET et XPS. Toutes les électrodes testées ont montré une **amélioration de leur réponse électrochimique**. Nous présentons ci-dessous le résultat le plus marquant obtenu, avec une électrode trempée pendant 20 minutes dans l'eau oxygénée commerciale à



30 % (Figure 127). Comme pour les autres traitements, nous voyons que ce traitement-ci augmente le courant et le potentiel de pic de réduction de l'oxygène aqueux. Nous constatons aussi une augmentation d'aire électroactive et de courant capacitif, visible même si les mesures présentées ici n'ont pas été réalisées dans les mêmes conditions que les précédentes (borne la plus basse à -0,01 V vs ENH contre +0,04 V habituellement). La structuration de la zone d'adsorption-désorption des protons n'est en revanche toujours pas visible après traitement. Cependant, le but recherché est atteint : il y a amélioration des performances électrocatalytiques. Il est probable, étant donné le pouvoir oxydant de l'eau oxygénée, que cela se traduise par des modifications chimiques de la couronne organique dans le même sens que les autres traitements.

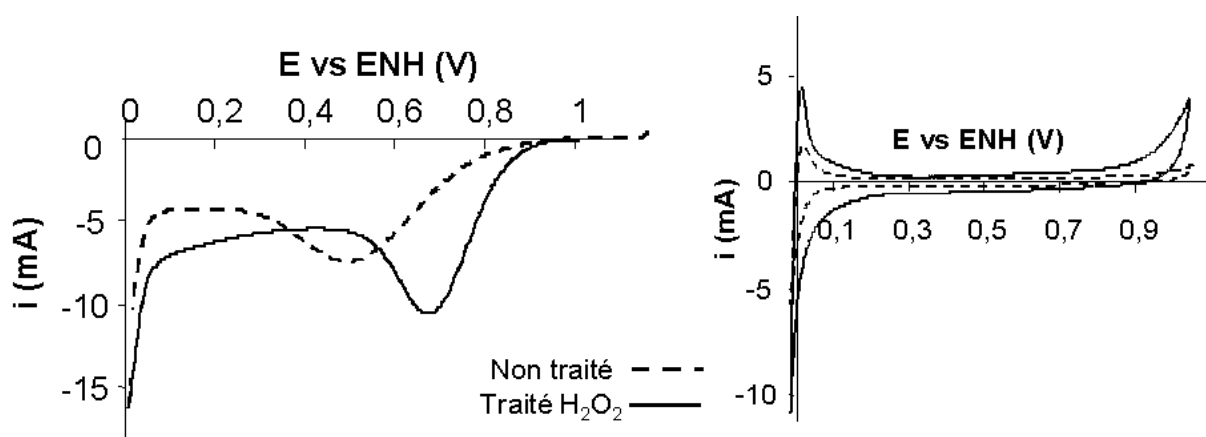


Figure 127 - Voltampérogrammes de réduction de l'oxygène (à gauche) et d'adsorption-désorption des protons en solution désoxygénée (à droite) pour des échantillons non traité et traité à l'eau oxygénée commerciale pendant 20 minutes.

#### IV.1.6. Conclusion sur les traitements

En conclusion, nous avons trouvé différents moyens d'améliorer la réponse électrochimique de nos électrodes. L'altération de la couronne organique est plus ou moins marquée mais semble aller dans le même sens que l'évolution « naturelle » des échantillons à l'air : il s'agirait d'abord d'une **oxydation**, puis dans les traitements les plus poussés nous obtenons l'**élimination partielle** de la couronne. Nous n'avons pas encore pu mettre en évidence de traitement laissant incontestablement intacte la taille des nanoparticules. L'évolution de la réponse électrochimique suite aux traitements se manifeste par une **amélioration des paramètres de la réduction de l'oxygène et de l'adsorption-désorption des protons**. Celle des spectres XPS est visible par une oxydation et un départ plus ou moins important de soufre et d'azote. Il y aurait une corrélation entre les deux évolutions à investiguer plus précisément. D'autres expériences viendront éclaircir et compléter celles présentées ici.

L'adsorption-désorption des protons, quasiment négligeable à cause de la présence de la couronne organique, devient possible et d'allure conforme à ce qui est attendu sur le platine polycristallin nu après traitement thermique ou électrochimique. Les valeurs d'aires électroactives mesurées alors sont proches de l'aire projetée de catalyseur disponible. Il est ainsi probable que la partie des nanoparticules en contact avec les nanotubes ne soit pas accessible aux protons.



## IV.II. Tests en pile

### IV.II.1. Présentation et objectifs

Comme nous l'avons mentionné ce travail de thèse s'est déroulé avec le soutien de l'Agence Nationale de la Recherche dans le cadre du Plan d'Action National Hydrogène et du projet INNOVAME. Ce projet regroupait différents acteurs dont le LCPEM de la Direction de la Recherche Technologique du CEA Grenoble. C'est dans ce laboratoire, en collaboration avec Arnaud Morin, que des tests en pile ont été réalisés.

Un test en pile nécessite d'assembler deux électrodes avec une membrane de Nafion® qui est l'électrolyte solide. Ceci constitue un AME (Assemblage Membrane-Electrodes). Le LCPEM possède l'expertise pour l'élaboration de telles structures. En général les électrodes subissent une étape préalable d'imprégnation par une solution de Nafion®. Puis, les AME sont réalisés par pressage, sous 40 bars à 150°C pendant quelques minutes, des deux électrodes placées de part et d'autre de la membrane de Nafion®. Cet AME est ensuite monté en banc de test par serrage entre deux plaques bipolaires permettant les connexions au circuit électrique extérieur et les arrivées et évacuations de gaz. La courbe de polarisation de la pile est ensuite enregistrée.

Plusieurs tests ont été réalisés à ce jour, tous avec des composites **Pt-1/NT**. Les densités de platine des **électrodes commerciales** sont de l'ordre de **500  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$** . Nos électrodes comportent des densités de platine ajustables et l'intérêt majeur des tests en pile consistait à évaluer les performances obtenues pour des électrodes possédant une densité de platine significativement plus basse que les électrodes commerciales, en lien avec notre méthode de qualification vue précédemment. Dans le cadre du projet INNOVAME, nous devons fournir des électrodes de plus grande surface (25  $\text{cm}^2$ ) que celles caractérisées *ex situ* (2,5  $\text{cm}^2$ ) Nous avons donc adapté nos procédés d'association NP/NT et de filtration sur feutre à cette plus grande échelle, et obtenu sans difficulté majeure des électrodes de plus grande taille (40  $\text{cm}^2$ , Figure 128, gauche) pouvant être découpées en carré de 5 cm de côté comme souhaité pour les tests en pile.

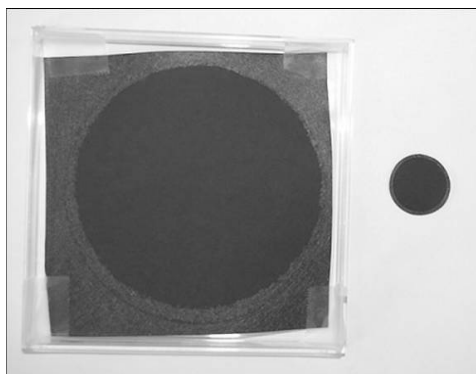


Figure 128 - Electrode obtenue par filtration pour les tests en pile, de surface  $\sim 40 \text{ cm}^2$  (à gauche). A droite, électrode utilisée pour les caractérisations *ex situ* (2,5  $\text{cm}^2$ ).

**Deux types de tests** ont été réalisés. Dans le premier cas l'AME est réalisé avec une de nos électrodes et une électrode commerciale standard. Sur cet AME **notre électrode est évaluée en tant que cathode puis en tant qu'anode**. Dans le

second cas l'AME est réalisé en utilisant **uniquement nos électrodes pour l'anode et la cathode**. Les performances enregistrées peuvent être comparées à un AME réalisé avec deux électrodes standard comportant  $500\mu\text{g}/\text{cm}^2$ . Enfin, comme il y a une influence de la couronne organique dans sur le comportement électrochimique caractérisé *ex situ* et que son altération ou son élimination s'avérerait bénéfique sur les réponses, **un test a été mené sur un AME dont les électrodes ont subi un traitement de conditionnement**.

Outre la courbe de polarisation, il est possible d'enregistrer *in situ* des voltampérogrammes sous atmosphère inerte, qu'il est intéressant de comparer à ceux obtenus *ex situ* dans l'électrolyte aqueux. Dans la **voltampérométrie cyclique *in situ***, l'électrode subissant le balayage de potentiel est celle se trouvant à la cathode et le flux d'oxygène y est remplacé par un flux d'azote. L'anode sert à la fois de contre-électrode et d'électrode de référence. Le potentiel mesuré est donc légèrement faussé par la chute ohmique consécutive au passage du courant dans l'électrode de référence ainsi constituée. Le balayage sera effectué dans la zone de potentiel ne présentant aucun risque d'oxydation ou de restructuration de la surface des nanoparticules, et permettant la visualisation des phénomènes d'adsorption-désorption des protons (de 50 à 800 mV).

## IV.II.2. AME réalisé à partir d'une électrode commerciale et d'une électrode NP Pt-1/NT / feutre

Nous avons testé une électrode NP Pt-1/feutre comportant une densité de platine de  **$115\mu\text{g}/\text{cm}^2$**  successivement en anode puis en cathode. Dans ces tests, l'autre électrode de l'AME est une électrode standard comportant une densité surfacique de platine de  $500\mu\text{g}/\text{cm}^2$ . Les tests présentés sont comparés dans les mêmes conditions expérimentales, à savoir : température de la pile  $80^\circ\text{C}$ , pressions d'oxygène et d'hydrogène fixées à 4 bars absolus, humidité relative 100 %.

### IV.II.2.1. Fonctionnement en anode et en cathode de pile

L'AME a d'abord été testé avec l'électrode NP/NT en anode. Le résultat de la courbe de polarisation est présenté en Figure 129. Nous constatons que les performances de notre AME sont à peine moins bonnes aux fortes densités de courant que celles de l'AME standard.

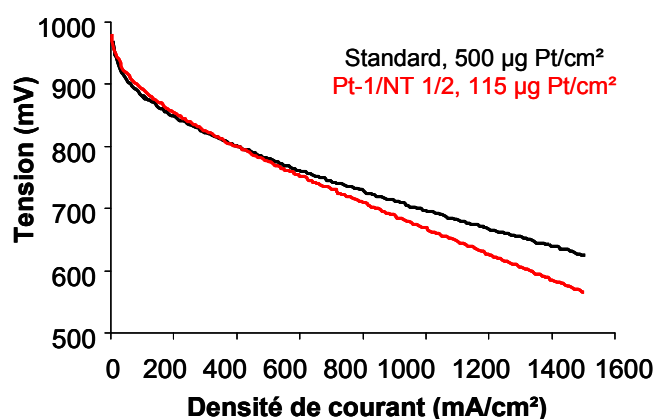


Figure 129 - Courbes de polarisation d'un AME standard et de l'AME comportant une électrode NP Pt-1/NT 1/2 / feutre à  $115\mu\text{g}/\text{cm}^2$  et une électrode standard. Test avec l'électrode NP Pt-1/NT 1/2 / feutre en anode.

En ce qui concerne le test en cathode, le résultat est présenté en Figure 130. Nous constatons cette fois-ci que notre AME est légèrement plus performant que l'AME standard.

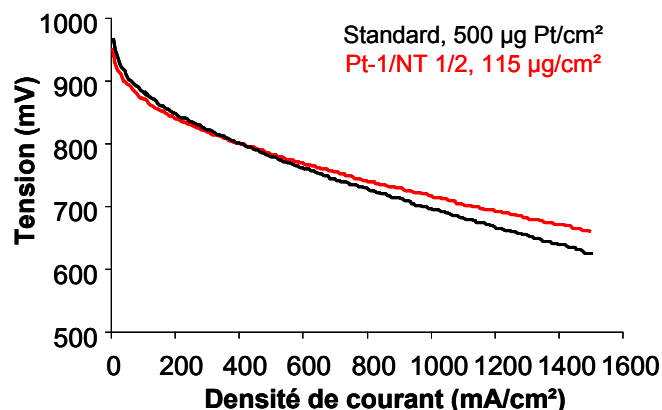


Figure 130 - Courbes de polarisation d'un AME standard et de l'AME comportant une électrode NP Pt-1/NT 1/2 / feutre à 115 µg/cm² et une électrode standard. Test avec l'électrode NP Pt-1/NT 1/2 / feutre en cathode.

#### IV.II.2.2. Voltampérométrie cyclique in situ

Nous voyons donc que les résultats obtenus ci-dessus sont très prometteurs. Comme nous l'avons dit, la voltampérométrie cyclique est un autre moyen de caractériser les performances des catalyseurs de PAC. Dans la voltampérométrie *in situ* comme pour la voltampérométrie *ex situ*, il s'agit de mesurer l'aire électroactive développée par les électrodes, déduite des courants d'adsorption-désorption des protons.

Dans les résultats présentés ici (Figure 131), nous constatons tout d'abord la différence d'allure des voltampérogrammes de l'électrode NP Pt-1/NT par rapport à une électrode standard à base de platine nu : il n'y a pas la même structuration des voltampérogrammes dans la zone d'adsorption-désorption des protons. Cette remarque rejoint ce qui a été vu dans les caractérisations *ex situ* (III.IV.1 p.96). Les valeurs obtenues de surfaces électroactives (moyenne des surfaces issues de *A1* et de *A2*) sont 1220 cm² pour l'électrode NP/NT et 4210 cm² pour l'électrode standard, ce qui représente des surfaces électroactives massiques de 434 cm²/mg (NP/NT) et 337 cm²/mg (standard). Si nous ne comparons que ces deux surfaces massiques, il apparaît donc que **dans notre électrode l'utilisation du platine est plus optimisée** que dans une électrode standard. Cependant, rappelons que nos valeurs de surface électroactive déterminées *ex situ* avaient été discutées à la lumière de la symétrie des courbes de voltampérométrie cyclique correspondantes. Nous constatons sur les voltampérogrammes ci-dessous qu'aucune des deux courbes présentées n'est réellement symétrique, ce qui pose la **question du caractère « absolu » des mesures faites**.

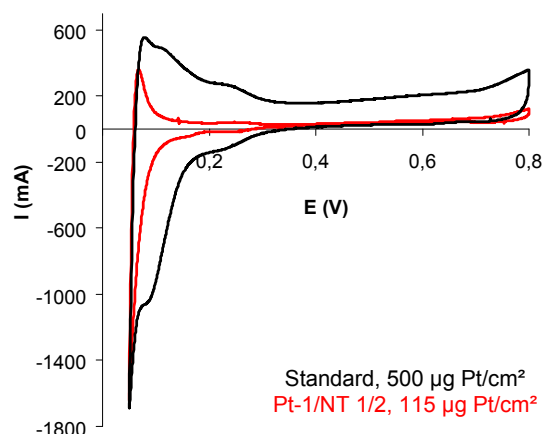


Figure 131 - Voltampérométrie cyclique *in situ* à 50 mV/s (potentiel variant de 50 à 800 mV) de l'AME ne comportant que des électrodes standard et de l'AME comportant une électrode NP Pt-1/NT 1/2 / feutre à 115  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  et une électrode standard. L'électrode NP/NT est positionnée en cathode et est alors soumise à un flux d'azote.

La question se pose dans ces expériences de **l'altération de la couronne organique**. Nous pouvons remarquer ici que la zone d'adsorption-désorption des protons possède une allure intermédiaire entre celle de l'électrode de l'AME standard et celle que nous enregistrons *ex situ* sur nos électrodes. Une très légère structuration semble apparaître entre 0,3 et 0,15 V. Cependant nous conservons à plus bas potentiel une allure s'approchant de celle obtenue *ex situ*. Nous pourrions donc suggérer qu'à ce stade de l'étude la couronne organique des nanoparticules n'a pas évolué de manière très importante.

#### IV.II.3. AME réalisé à partir de deux électrodes NP Pt-1/NT / feutre et effet d'un traitement de conditionnement à l'eau oxygénée

Nous présentons dans un deuxième temps des tests où **les deux électrodes de l'AME sont des électrodes NP Pt-1/NT / feutre**, dont la densité de platine est de 55  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  environ. Un premier AME « brut » a été testé, un autre a été testé après traitement à l'eau oxygénée pendant 20 minutes. Le second test n'a pu être mené à son terme ce qui fait que la voltampérométrie cyclique ne sera pas présentée ici.

Les courbes de polarisation obtenues sont visibles sur la Figure 132. Elles montrent que les performances de l'AME « brut » sont assez nettement inférieures à celles de l'AME standard. Cependant, nous voyons aussi que les performances de l'AME traité se rapprochent très fortement de celles de l'AME standard. Pour évaluer précisément les efficacités des différents AME nous avons tracé les courbes de puissance déduites directement des courbes de polarisation (Figure 133). La courbe de puissance surfacique montre où se situent les points de fonctionnement optimums des différents AME (maxima des courbes de puissance). Nous voyons nettement l'amélioration apportée par le traitement à l'eau oxygénée. Cependant si nous traçons les courbes de puissance par unité de masse de catalyseur nous constatons non seulement qu'il y a amélioration suite au traitement à l'eau oxygénée, mais aussi que l'AME « brut » est plus efficace que le standard.

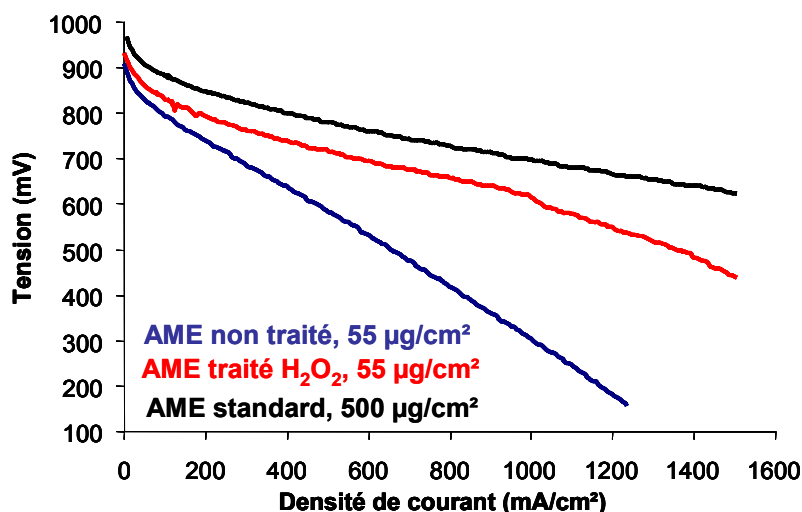


Figure 132 - Courbes de polarisation d'un AME standard, d'un AME comportant deux électrodes NP Pt-1/NT 1/1 / feutre non traitées (60  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ), et d'un AME comportant deux électrodes NP Pt-1/NT 1/1 / feutre (55  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ) traitées à l'eau oxygénée commerciale pendant 20 minutes.

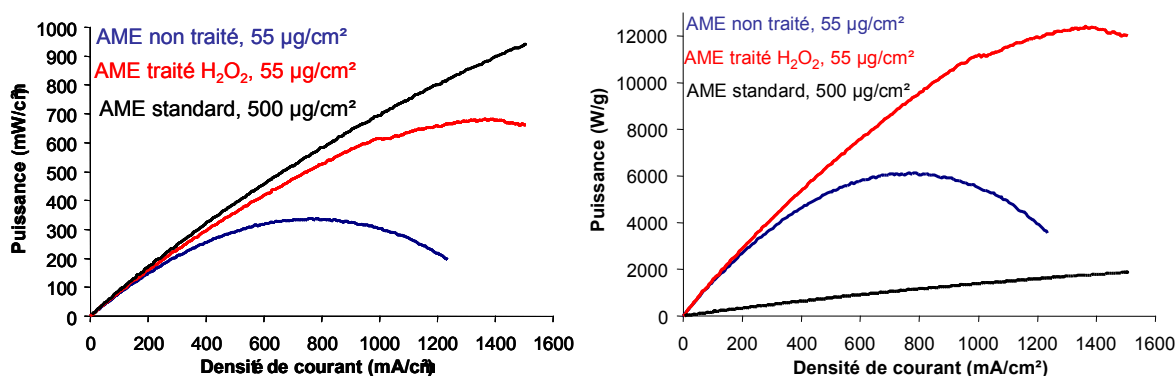


Figure 133 - Courbes de puissance surfacique (à gauche) et par unité de masse de platine (à droite) déduites des courbes de polarisation de la Figure 132.

## IV.III. Conclusion

Différents traitements des électrodes ont été menés pour évaluer l'impact d'une altération de l'enrobage organique sur les caractéristiques des réponses électrochimiques enregistrées *ex situ*. Ces traitements doivent idéalement conserver l'intégrité du cœur métallique des nanoparticules. Tous les traitements testés ici ont mené à une altération plus ou moins prononcée de la couronne organique des nanoparticules, similaire à l'évolution naturelle dans un premier temps (oxydation) accompagnée de son élimination plus ou moins importante. Les méthodes thermiques et électrochimiques employées mettent en évidence une restructuration des nanoparticules à l'image de ce que montre la littérature. La pratique de traitements plus longs mais à plus basse température serait une voie à explorer pour optimiser le départ de la couronne sans provoquer de restructuration trop importante des nanoparticules. L'exploration du traitement à l'eau oxygénée pourrait s'avérer également intéressante de ce point de vue.

Les tests en pile montrent bien l'intérêt de notre approche. La possibilité de faire des électrodes de densité de platine variable et contrôlée sur une large gamme

suggère fortement qu'il est possible de diminuer de manière très significative la quantité de platine dans les AME. Cette amélioration potentielle est d'autant plus marquée que ces tests ont permis de montrer que **les électrodes réalisées avec nos composites peuvent être utilisées indifféremment en anode et en cathode**. Ces résultats suggèrent que la dégradation préalable de l'enrobage des nanoparticules n'est pas nécessaire pour obtenir une optimisation du chargement en platine par rapport aux électrodes de références même si un traitement de conditionnement pourrait conduire à une optimisation encore meilleure. Enfin il faut noter que ces tests ne constituent qu'une étude préliminaire, qui a permis une comparaison avec des systèmes de référence uniquement du point de vue de la densité de platine. Il faut noter que les électrodes commerciales comportent très souvent une couche de diffusion microporeuse optimisée ce qui n'est pas le cas de nos électrodes, nos dépôts ayant été réalisés sur des feutres bruts. Ces résultats montrent comme le suggéraient les études antérieures que **les nanoparticules enrobées utilisées dans notre travail présentent des propriétés électrocatalytiques intrinsèques particulièrement intéressantes**.



# Conclusion Générale

Ce travail a été réalisé dans un double contexte, à la fois appliqué et fondamental. L'application concerne le domaine des piles à combustible dans le cadre d'un projet issu du Plan d'Action Nationale Hydrogène (ANR). Notre tâche dans ce projet consistait à élaborer des couches actives d'électrodes de PAC comportant des densités de platine contrôlées. L'objectif à terme est d'évaluer la possibilité de diminuer de manière significative la quantité de platine utilisée dans ces dispositifs. L'aspect plus fondamental abordé est lié à l'utilisation de catalyseurs particuliers constitués de nanoparticules de platine portant un enrobage organique et à la caractérisation de leur activité électrocatalytique.

Dans un premier temps il a fallu effectuer un **état de l'art** détaillé pour connaître le contexte des procédés de réalisation de composites à base de platine nanostructuré et de carbone. Nous avons ainsi constaté la faible place occupée par les recherches portant sur l'association d'objets préformés pour constituer des nanocomposites à teneur en platine contrôlée (**approche bottom-up**). Les matériaux synthétisés au laboratoire et les études antérieures permettaient d'envisager une telle approche. Nous avons donc mis au point un procédé original d'association de nanotubes de carbone et de nanoparticules de platine enrobées qui a mené au dépôt d'un brevet. Ce procédé permet de contrôler la teneur en platine sur une large gamme, de la couverture totale des nanotubes à des composites NP/NT où le catalyseur est très dispersé (rapport massique NP/NT de 1 à 100 %). Il est conduit en milieu liquide et sa simplicité se doit d'être soulignée. Nous avons supposé que ce procédé utilisait les caractéristiques physico-chimiques des nanoparticules enrobées et d'un mélange de solvants pour permettre l'adsorption des nanoparticules à la surface des nanotubes. Plus précisément, c'est essentiellement l'insolubilité des nanoparticules de platine dans le mélange de solvants utilisés qui semble gouverner leur dépôt sur les nanotubes.

Ce procédé d'association du catalyseur et de son support a été suivi de la fabrication d'électrodes par filtration de la dispersion de nanocomposite sur un support utilisé dans les PAC (feutre de carbone). Nous disposons alors de **systèmes directement intégrables à une pile** dans lesquels les **densités de platine** contenues dans l'électrode vont de **quelques microgrammes à quelques centaines de microgrammes par cm<sup>2</sup>**. Un intérêt supplémentaire de ces systèmes réside dans la possibilité de fabriquer des électrodes très différentes, non seulement du point de vue de leur densité surfacique de catalyseur, mais aussi du point de vue de la dispersion du catalyseur dans le volume de l'électrode (densité volumique de platine).

Le Chapitre III aborde la **caractérisation électrochimique de ces systèmes par voltampérométrie cyclique**. Il n'était *a priori* pas évident que nous puissions établir une corrélation entre des paramètres électrochimiques caractéristiques de l'activité électrocatalytique et la composition de nos électrodes sur une aussi large gamme de densité de platine. Comme nous disposions de systèmes poreux, la question de leur imprégnation par l'électrolyte se posait. Nous avons étudié un protocole d'imprégnation par consommation du gaz contenu initialement dans l'électrode qui a révélé des comportements différents liés à la complexité des systèmes (mouillabilité modulée des couches actives suivant leur rapport NP/NT, leur épaisseur et la couronne organique des nanoparticules). Ensuite, nous avons cherché à déterminer les paramètres électrochimiques caractérisant nos électrodes. La méthode classique



de détermination d'aires électroactives par adsorption-désorption des protons sur le platine ne s'est pas révélée satisfaisante du fait de l'enrobage des nanoparticules. Ainsi nous avons utilisé directement la réponse électrochimique de nos systèmes vis-à-vis de la **réduction de l'oxygène** pour faire ressortir des **paramètres a priori représentatifs de l'activité électrocatalytique**. C'est en exploitant les équations issues du modèle de l'électrode plane en voltampérométrie cyclique pour un système irréversible comme  $O_2/H_2O$  que nous avons pu calculer des paramètres qui nous ont semblé pertinents : le paramètre cinétique et l'aire de diffusion. Cette dernière a été déterminée de deux manières indépendantes par variations de la vitesse de balayage et de la concentration en oxygène aqueux. La méthode d'imprégnation par consommation du gaz a alors été comparée à une autre méthode menant vraisemblablement à une pénétration totale de l'électrolyte dans l'électrode : l'imprégnation par mouillage à l'éthanol. Dans ce cadre, l'étude systématique des paramètres cinétiques, aires de diffusion et courant capacitifs met en évidence le fait que l'imprégnation par consommation du gaz n'est pas totalement efficace pour les faibles rapports NP/NT. Ceci a été relié à **l'hydrophobie des couches actives et à la taille de leurs pores**. Après imprégnation totale, nous avons pu établir une corrélation entre l'évolution des paramètres caractéristiques en fonction de la seule densité de platine pour des valeurs allant de 5 à environ  $60 \mu g/cm^2$ . Au-delà de cette valeur les paramètres de réduction de l'oxygène augmentent peu ce qui met probablement en évidence des conditions différentes de diffusion de l'oxygène du fait de la compétition avec la cinétique de la réaction dans la couche active. Du point de vue de la compétition entre cinétique et diffusion, il est aussi intéressant de noter qu'un paramètre tel que l'aire de diffusion présente des valeurs plus élevées lorsqu'il reste du gaz dans les électrodes. Dans cette situation tout se passe comme s'il fallait considérer un coefficient de diffusion de l'oxygène effectif plus élevé que celui de l'oxygène aqueux, qui prend en compte la présence de gaz. Il est intéressant de **relier ce mode de fonctionnement particulier à un mode de fonctionnement où des points triples sont présents dans la couche active**. Des expériences préliminaires réalisées en électrode flottante semblent étayer ces considérations.

Dans le Chapitre IV nous avons présenté quelques résultats préliminaires concernant l'évolution de la réponse électrochimique consécutive à l'altération de la couronne organique. Ces aspects présentent un intérêt double : du point de vue fondamental elles pourraient nous éclairer sur l'origine de l'allure particulière des courbes d'adsorption-désorption des protons sur les nanoparticules. D'autre part, il est vraisemblable qu'au cours d'une utilisation en pile la couronne organique des nanoparticules subisse des modifications chimiques du même ordre.

Enfin, les premiers tests en pile réalisés ont justifié l'intérêt de notre approche au cours de ce travail. Nous avons montré à l'aide de nos systèmes originaux qu'**il est possible de diminuer de manière très significative la densité de platine** dans les électrodes de PAC tout en conservant des performances élevées.

## Perspectives

La perspective immédiate ouverte par ce travail concerne l'étude de nos électrodes en configuration « **électrode de diffusion des gaz** ». Nous pourrions par exemple confronter leur comportement avec celui enregistré dans les études réalisées lorsqu'elles sont immergées. Nous avons vu dans ce dernier cas que la réponse transitoire de consommation du gaz donnait des indications sur le fonctionnement des points triples dans les couches actives. Nous avons relié les comportements observés avec le caractère plus ou moins hydrophobe des couches

actives, qui varie en fonction du rapport NP/NT, c'est-à-dire de la couverture des nanotubes. Dans la configuration « électrode de diffusion des gaz », la pénétration de l'électrolyte dans la couche active devrait être un critère déterminant du point de vue de l'efficacité de l'électrode. Par comparaison avec la situation où l'électrode est totalement imprégnée, la mesure de capacité permettrait d'estimer l'ampleur de cette pénétration. Selon le caractère plus ou moins hydrophobe de la couche active, les valeurs de capacités mesurées devraient alors avoir des variations marquées. Ces variations pourraient refléter aussi des différences de densités de zones de points triples dans les couches actives. Outre les effets sur l'hydrophobie observés dans ce travail, nous pourrions alors élargir nos recherches à d'autres moyens de **contrôler la mouillabilité des couches actives** : par exemple, nous pourrions réaliser des couches actives à base de mélanges de nanotubes sans platine (très hydrophobes) et de nanotubes catalysés (moins hydrophobes) et espérer ainsi créer des structures favorisant l'établissement de zones de points triples. Toujours dans cet ordre d'idée, nous pouvons également envisager d'introduire dans les couches actives des éléments carbonés judicieusement choisis permettant de moduler leur porosité (par exemple : fibres de carbone). A l'avenir, l'introduction dans les composites de nanoparticules comportant un enrobage plus hydrophile présente également un intérêt particulier. De ce point de vue, indépendamment des caractéristiques de la couronne organique, l'introduction de quantités de Nafion® contrôlées dans les couches actives est aussi envisageable. Ainsi la versatilité de notre approche nous mène à considérer nos électrodes comme des **systèmes modèles permettant d'optimiser l'utilisation du catalyseur dans les couches actives de PAC**.



# Annexe 1. Synthèse des nanoparticules de platine enrobées

## Contexte

La synthèse de nanoparticules de métaux précieux est ancienne : des travaux de Faraday en 1857<sup>100</sup> mentionnent la formation de particules d'or de petite taille par réduction du complexe tétrachloroaurate  $\text{AuCl}_4^-$  par le phosphore dans  $\text{CS}_2$ . Le principe de réduction d'un sel métallique est resté depuis le plus répandu pour synthétiser des nanoparticules de métaux. Le contrôle de la taille, de la forme des objets et de la stabilité de leurs dispersions est vite devenu l'enjeu de ces synthèses. Il a été montré que la taille pouvait être contrôlée par le rapport réducteur/métal<sup>101</sup>. La complexation des particules par des ligands organiques (citrate) a constitué le pas en avant le plus important pour la stabilisation des dispersions<sup>102</sup>. Il fut aussi dès lors possible d'isoler les objets, puis de les redissoudre à volonté. Le remplacement des ligands citrate par des thiols, qui établissent des liaisons iono-covalentes fortes avec les métaux, marqua une évolution supplémentaire<sup>103</sup>. Puis les ligands thiols ont été introduits directement au cours de la synthèse, de façon à affiner le contrôle de la taille des nanoparticules<sup>104</sup> : un rapport ligand/métal élevé donne des particules plus petites<sup>105</sup>. Dès lors, cette méthode simple fut généralisée à d'autres métaux, notamment au platine. La forme des nanoparticules peut également être contrôlée<sup>106</sup>. Les nano-objets ainsi stabilisés par une monocouche de ligand organique sont appelés Monolayer Protected Clusters (MPC). Le développement des couches auto-assemblées (Self-Assembled Monolayers – SAM) à base de thiols sur des surfaces métalliques macroscopiques a fortement influencé ces travaux. Le ligand thiol peut être un simple alcane thiol comme dans de nombreuses publications, mais l'utilisation de thiols comportant des fonctions chimiques réactives à leur autre extrémité a vite constitué un aspect intéressant<sup>107</sup>. Des réactions de fonctionnalisation post-greffage (réactions de surgreffage) sont envisageables et la variété des possibilités est considérable<sup>108</sup>.

## Méthode de synthèse du laboratoire

La méthode de synthèse utilisée au laboratoire s'inspire de ces différents éléments. Le chlorure de platine (IV) est réduit par le borohydrure de sodium  $\text{NaBH}_4$  en présence d'hexylamine. La 4-mercaptoaniline qui constitue l'enrobage est introduite sous sa forme disulfure. Elle est ajoutée après la formation des nanoparticules ; sa présence dans le milieu réactionnel initial inhibe fortement la réduction du sel de platine. Il faut donc stabiliser temporairement les particules à l'issue de leur formation : c'est le rôle de l'hexylamine. Cette dernière est ensuite remplacée par la mercaptoaniline. Les poudres sont isolées et lavées par précipitation puis centrifugation. Par analyse thermogravimétrique il a été montré qu'elles comportent environ 15 % de mercaptoaniline en masse. Elles peuvent être dissoutes immédiatement après synthèse dans le diméthylsulfoxyde (DMSO) et la N, N-diméthylacétamide (DMA). Des analyses de diffractions de rayons X ont montré que la taille du cœur métallique était de 2,0 nm à 10 % près par application de la formule de Scherrer. Ces particules sont nommées Pt-0.

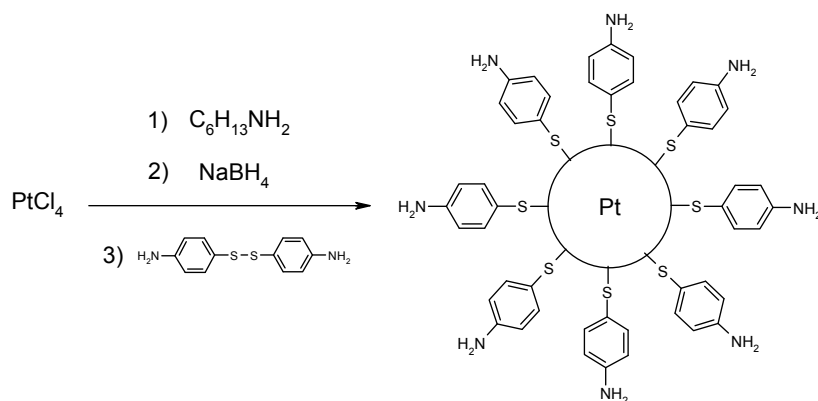


Figure 134 – Schéma réactionnel de la synthèse des nanoparticules de platine fonctionnalisées par la 4-mercaptoaniline (Pt-0).

## Surgreffages

L'instabilité chimique de la 4-mercaptoaniline<sup>93</sup> fait que les poudres doivent être utilisées très rapidement après la synthèse pour effectuer les réactions de surgreffage. Les réactions de surgreffage sont également nécessaires pour allonger le temps de stabilité des solutions : la stabilité avant floculation passe ainsi de 2 semaines à plusieurs dizaines de mois. Les surgreffages peuvent être de nature très diverses. Dans ce travail nous avons utilisé les nanoparticules appelées Pt-1 et Pt-2 ; revenons en détail sur le protocole utilisé pour effectuer les surgreffages menant à leur mise au point à partir de Pt-0.

- **Pt-1** : surgreffage par le chlorure de 2-thiophène carbonyle.

La réaction est une addition nucléophile de l'azote sur le carbone du chlorure d'acyle dans la DMA. Les nanoparticules fonctionnalisées Pt-0 sont dissoutes dans la diméthylacétamide (DMA) à hauteur de 4 à 5 mg/mL. Un excès (6 à 7 équivalents par rapport à la quantité de mercaptoaniline présente sur les nanoparticules) de chlorure de 2-thiophène carbonyle est ensuite ajouté. De la 4-diméthylaminopyridine est également introduite pour piéger l'acide chlorhydrique dégagé par la réaction. Après 8 h environ sous agitation, les nanoparticules sont précipitées par addition d'acétonitrile. Le solide est ensuite centrifugé et lavé deux fois dans la DMA. Enfin, le solide est récupéré par nouvelle précipitation et des solutions dans le diméthylsulfoxyde (DMSO) peuvent être réalisées.

- **Pt-2** : surgreffage par l'1-hexyl-4-(4-isothiocyanatophényl)-bicyclo [2, 2, 2] octane.

La réaction de surgreffage se passe dans le DMSO. Le dérivé du bicyclo-octane est ajouté en excès de 6 par rapport à la quantité de mercaptoaniline présente dans un volume donné de nanoparticules Pt-0 à 5 mg/mL. Le produit précipite dans le milieu au cours de la réaction et est isolé par centrifugation. Il est ensuite lavé au DMSO puis dissous dans du chloroforme, puis précipité à nouveau dans le DMSO. Un lavage à l'éthanol est effectué et la poudre est enfin récupérée. Elle peut être dissoute dans le chloroforme ou le dichlorométhane.

## Annexe 2. Les nanotubes de carbone

### Historique – Synthèse par arc électrique

La caractérisation microscopique des nanotubes de carbone a été publiée pour la première fois par Iijima<sup>109</sup>, comme un sous-produit de la synthèse de fullerènes, découverts quelques années plus tôt. Le principe de la synthèse qui a permis leur découverte est de produire un arc électrique continu entre deux électrodes en graphite, dans un milieu isolant. A l'origine, ce procédé servait plutôt à fabriquer des fullerènes. Lorsque les électrodes sont en graphite pur, ce sont des MWNT qui sont obtenus, dans un amas de matière carbonée. L'ajout de métaux dans les électrodes (Cobalt, Nickel ou Fer) active la croissance de nanotubes monoparoî. Les rendements obtenus sont plutôt faibles et le procédé nécessite des traitements de purification qui peuvent être dommageables, surtout dans le cas de SWNT.

### Synthèse par CVD

Nous nous intéresserons plus particulièrement aux synthèses par CVD (Chemical Vapor Deposition), dont une variante est utilisée au laboratoire. Ce genre de synthèse fait partie des procédés à moyenne température, qui ont l'avantage de permettre un passage plus facile à un dimensionnement industriel du point de vue des quantités produites et de leur fonctionnement en continu. Le principe de la synthèse du laboratoire est résumé sur la Figure 135. C'est une méthode de CVD catalytique à partir d'aérosol. Elle est basée sur la décomposition catalytique d'hydrocarbures liquides. Plus précisément, on effectue la pyrolyse d'aérosols contenant à la fois un hydrocarbure liquide servant de source carbonée (typiquement le toluène) et le précurseur métallique du catalyseur (ferrocène), dans un four à des températures proches de 850°C. Le générateur d'aérosol peut être de deux sortes : un générateur à ultrasons (Pyrosol) ou un injecteur. Il résulte de ce procédé la formation d'un dépôt sur les parois du réacteur ou sur des substrats. Ce dépôt est constitué de nanotubes de carbone alignés sous forme de « tapis » (Figure 136).

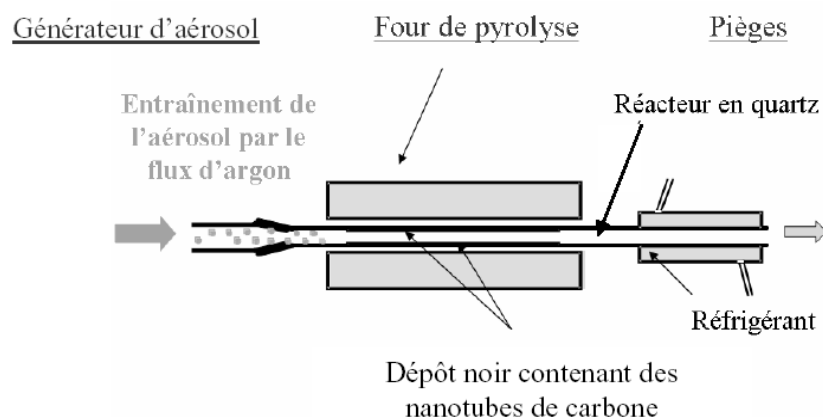


Figure 135 - Schéma du montage expérimental de synthèse des nanotubes par CVD d'aérosol.

Les étapes de la croissance ont été identifiées :

- Dépôt de nanoparticules de fer sur le quartz du réacteur ou en surface de substrat. Les substrats peuvent être de nature diverses.
- Début de croissance de nanotubes de quelques microns de longueur à partir de ces particules, dans toutes les directions.

- En prolongeant le temps de croissance, l'approvisionnement continu en carbone à partir de l'aérosol entraîne la croissance de nanotubes plus longs formant un tapis dont l'épaisseur est contrôlée.

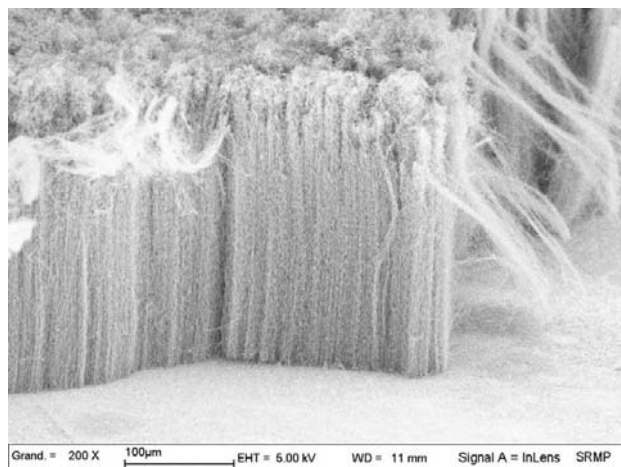


Figure 136 - Image MEB d'un tapis de nanotubes sur substrat de quartz.

Il a été montré que les nanotubes de carbone poussent dans ces conditions en suivant un mécanisme de croissance par la base, à l'interface avec la particule de fer ayant permis l'amorçage de leur croissance<sup>110</sup>. De par l'apport continu en catalyseur, le cœur central des nanotubes se trouve partiellement rempli de particules à base de fer formant des « fils » nanométriques ou des particules d'allure plus sphérique (Figure 137). Les ATG montrent que la quantité de fer totale présente dans les nanotubes est typiquement de 2 à 6 % en masse suivant les conditions de synthèse. Les clichés MET montrent par ailleurs que la quantité de carbone amorphe produite est très faible.

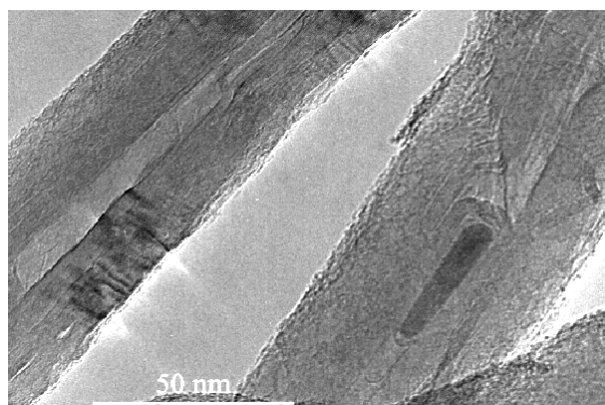


Figure 137 - Nanotubes multi-parois synthétisés au laboratoire observés au MET : vue d'une particule de fer encapsulée dans le canal central d'un nanotube (à droite)<sup>111</sup>.

L'utilisation d'un four tubulaire fait que le chauffage du four n'est homogène que sur une certaine longueur (zone isotherme). Nous ne travaillons qu'avec des nanotubes issus de cette zone, dont les **caractéristiques** en termes de longueur, de propreté, de proportion de défauts, et de pourcentage de catalyseur sont **contrôlées et homogènes**.

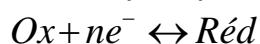
## Annexe 3. Electrochimie théorique

Dans ce travail, les caractérisations électrochimiques ont été faites en utilisant la voltampérométrie cyclique et le modèle de l'électrode plane. Le but de cette annexe est de préciser certains des aspects théoriques développés dans le texte.

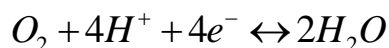
### Thermodynamique rédox

#### Couple oxydant/réducteur

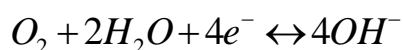
L'électrochimie s'appuie sur le concept de réaction d'oxydo-réduction et de couple oxydant/réducteur. Un couple oxydant-réducteur est un ensemble de deux espèces chimiques possédant un élément commun dans deux états, l'un pouvant accepter un ou plusieurs électrons (oxydant), l'autre pouvant céder ces mêmes électrons (réducteur). Le couple oxydant/réducteur (ou couple rédox) est souvent représenté par sa demi-équation d'échange électronique, qui dans le cas le plus simple s'écrit :



Un exemple considéré dans cette thèse est le couple  $O_2/H_2O$  pour lequel la demi-équation rédox dépend du pH ; en milieu acide :



Et en milieu basique :



#### Notion de potentiel rédox

La mise en présence de l'oxydant d'un couple  $Ox_1/Réd_1$  et du réducteur d'un autre couple  $Ox_2/Réd_2$  peut conduire ou non à une réaction d'oxydo-réduction où  $n$  électrons sont échangés entre les deux espèces. Le critère thermodynamique à considérer est le signe de l'enthalpie libre de réaction  $\Delta_r G$ , s'il est négatif la réaction a lieu. L'enthalpie libre de réaction peut être reliée à la force électromotrice de la pile qui serait constituée des deux couples rédox en présence échangeant  $n$  électrons par :

$$\Delta_r G = nFE$$

$\Delta_r G$  étant lié à la différence de potentiel chimique des espèces, on pose :

$$\Delta_r G = \Delta_r G_2 - \Delta_r G_1 = nF(E_2 - E_1)$$

$E_1$  et  $E_2$  sont appelés potentiels d'électrode pour les couples 1 et 2. Ils peuvent aussi s'écrire :

$$E_i = E_i^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C(Ox_i)}{C(Réd_i)}$$

C'est la relation de Nernst, où  $E_i^0$  est défini comme le potentiel standard d'oxydo-réduction. Comme tout potentiel, il est défini par rapport à une référence : c'est le potentiel du couple  $H^+/H_2$  qui a été fixé à 0 V. En pratique, si  $E_1^0 > E_2^0$ , c'est-à-dire si l'oxydant du couple 1 est plus fort que l'oxydant du couple 2, la réaction rédox sera thermodynamiquement favorisée.

### Cinétique rédox

Chaque demi-équation rédox peut aussi être étudiée indépendamment. En utilisant un potentiostat le potentiel est imposé à un système rédox donné, ce qui



permet de provoquer les transferts d'électrons et de réaliser des réactions électrochimiques.

En pratique, si le potentiel  $E$  imposé est supérieur au potentiel standard du couple en présence, c'est la réaction d'oxydation qui se produit, et inversement la réduction si  $E < E^\circ$ . Le courant associé au transfert d'électrons est mesuré et reporté en fonction du potentiel appliqué (Figure 138) : il sera compté négativement pour une réduction et positivement pour une oxydation. C'est la cinétique des réactions qui est alors étudiée. La vitesse du transfert électronique (vitesse de la réaction électrochimique) est reliée à l'intensité du courant par :

$$v_R = \frac{i}{nFA}$$

La thermodynamique se voit souvent contredite par la cinétique. Ainsi pour certains couples rédox on ne mesurera quasiment pas de courant jusqu'à un certain potentiel bien au-delà du potentiel standard et d'autres réactions thermodynamiquement moins favorisées pourront se produire avant. On parle dans ce cas de systèmes « lents » ou « irréversibles » par opposition à des systèmes « rapides » ou réversibles. Le couple  $O_2/H_2O$  est un exemple de système lent. Le couple  $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$  est un exemple de système rapide. Cela dépend aussi de la nature de l'électrode qui impose le potentiel et de sa capacité à accepter ou à céder des électrons (certaines électrodes sont ainsi dites « bloquantes »). L'allure des courbes de courant stationnaire obtenues en fonction du potentiel imposé (courbe intensité-potentiel) est très différente pour les systèmes lents et rapides.

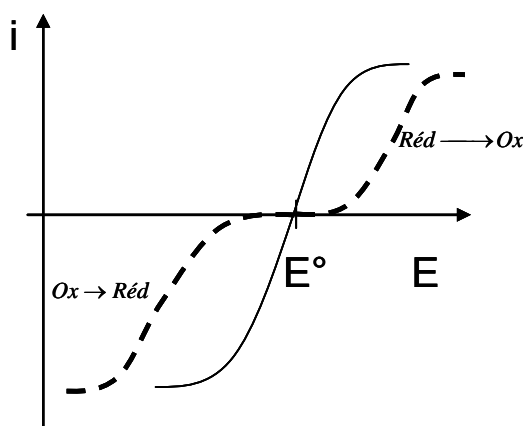


Figure 138 - Courbes intensité-potentiel pour un système rapide (traits pleins) et lent (tirets).

### Notion de courant d'échange

Le courant mesuré (tout comme la vitesse globale de la réaction) sur une électrode donnée tient compte des deux sens (anodique et cathodique) de la réaction électrochimique :

$$i = i_{an} - i_{cat} = nFA(v_{an} - v_{cat})$$

Au potentiel d'équilibre, le courant est nul ( $i = 0$ ) mais les courants anodiques et cathodiques ne sont pas forcément nuls. Cela correspond à l'établissement d'un équilibre dynamique du système :  $i_{cat} = i_{an} = i_0$ . Le courant  $i_0$  est appelé **courant d'échange**. Il est d'autant plus élevé que le système est rapide, ce qui est à relier à

l'existence d'une barrière d'énergie plus ou moins grande (énergie d'activation) pour effectuer le transfert d'électron.

### Equation de Butler-Volmer

L'application d'un potentiel sert donc à augmenter ou à diminuer la barrière d'énergie du transfert électronique. Le courant associé à la réaction dans un sens donné peut alors être reliée à cette augmentation ou diminution de l'énergie d'activation, à la concentration de réactif et au courant d'échange. On montre que si le potentiel est augmenté de  $\eta$  la barrière d'activation dans un sens est diminuée de  $\alpha nF\eta$  et augmentée dans l'autre de  $(1-\alpha)nF\eta$ .  $\alpha$  est appelé coefficient de transfert et caractérise la symétrie de la barrière d'activation (ce qui se voit sur la symétrie de la courbe intensité-potentiel). Les valeurs de  $\alpha$  sont toujours comprises entre 0 et 1 par construction, mais la plupart des réactions électrochimiques ont des valeurs de  $\alpha$  comprises entre 0,2 et 0,5. Les courants associés au sens aller et retour de la réaction électrochimique sont alors donnés par :

$$i_{an} = i_0 e^{\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}}$$

$$i_{cat} = i_0 e^{-\frac{\alpha nF\eta}{RT}}$$

Pour le courant global, on obtient alors l'**équation de Butler-Volmer** :

$$i = i_0 \left( e^{\frac{\alpha nF\eta}{RT}} - e^{\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}} \right)$$

La vitesse de réaction peut aussi s'écrire en faisant intervenir des constantes de vitesse  $k_{cat}$  et  $k_{an}$  des processus cathodique (réduction) et anodique (oxydation) et les concentrations de l'oxydant  $C_o$  et du réducteur  $C_r$ :

$$v_R = \frac{1}{nFA} (i_{an} - i_{cat}) = k_{an} C_r - k_{cat} C_o$$

$k_{cat}$  et  $k_{an}$  peuvent être exprimées au moyen d'une constante intrinsèque de transfert de charge  $k_0$  :

$$k_c = k_0 e^{-\frac{\alpha nF\eta}{RT}}$$

$$k_a = k_0 e^{\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}}$$

### Equations en régime limité par la diffusion

Les réactions électrochimiques se produisent au niveau de la surface d'une électrode. Lorsqu'un potentiel fixé est imposé la réaction électrochimique débute. Du réactif est donc consommé près de l'électrode, de sorte qu'un gradient de concentration s'établit rapidement près de la surface de l'électrode. L'électrode est supposée plane et de grandes dimensions de sorte que le problème est unidimensionnel. Le gradient de concentration provoque un déplacement de matière venant du reste de la solution en accord avec la loi de Fick. En l'absence d'autres phénomènes (migration d'espèces chargées, convection), un bilan de matière à la surface de l'électrode fournit :

$$\frac{i}{nFA} = D_o \left[ \frac{\partial C_o}{\partial x} \right]_{x=0}$$

$C_o$  est la concentration en espèce réactive,  $D_o$  est son coefficient de diffusion dans la solution.

### *Régime stationnaire – modèle de la couche limite de diffusion*

En régime stationnaire le courant est constant et le gradient de concentration est uniforme ; la concentration varie alors linéairement en fonction de la distance à l'électrode et le courant est donné par :

$$i = nFAD_o \frac{C_o^* - C_o(x=0)}{\delta}$$

$C_o^*$  est la concentration de réactif « loin » de l'électrode,  $\delta$  est la distance sur laquelle est établi le gradient de concentration. Cette distance est appelée épaisseur de couche limite de diffusion. En régime stationnaire, si le potentiel est modifié la concentration en  $x = 0$  va diminuer progressivement alors que  $\delta$  restera sensiblement identique. Une valeur limite de courant est ensuite atteinte, au potentiel où la concentration en  $x = 0$  s'annule. C'est ce qui est constaté sur les courbes intensité-potentiel : un palier est visible au-delà d'un certain potentiel en oxydation comme en réduction (Figure 138).

### *Voltampérométrie cyclique*

#### **Principe et intérêt**

En voltampérométrie cyclique, contrairement au régime stationnaire, un balayage de potentiel est effectué à une vitesse  $\nu$  (V/s) donnée. L'intérêt de la voltampérométrie cyclique est qu'elle constitue une méthode rapide d'évaluation de l'activité électrochimique d'une électrode. Elle est aussi utilisée pour détecter la présence d'espèces, parfois en concentration très faible. Du fait du balayage, les conditions du régime stationnaire ne sont plus applicables. Un traitement analytique est cependant possible et a permis d'établir l'équation générale des courbes courant-potentiel (voltampérogrammes) obtenues dans le cas d'un système rapide et d'un système lent.

Dans le cas d'un système rapide, on fait l'hypothèse que l'équilibre thermodynamique est rapidement établi en tout instant et en tout point de l'électrode. La relation de Nernst s'applique à tout instant. Dans le cas d'un système lent on ne peut pratiquer ainsi mais dans les cas extrêmes on tient compte du fait que la contribution au courant de la réaction retour sera négligeable devant celle de la réaction aller. Cela suppose aussi de considérer que la réaction globale est limitée par une de ses étapes où un nombre  $n_a < n$  d'électrons sont échangés. Le cas intermédiaire peut aussi être traité (système lent où la réaction retour peut être négligée : quasi-réversibilité). Dans tous les cas, on obtient des voltampérogrammes-types qui présentent un pic de courant.

#### **Evolution du courant de pic et du potentiel de pic pour une électrode plane**

Rappelons que le système  $O_2/H_2O$  est irréversible. Pour une réaction dans le sens de la réduction, on obtient les valeurs exactes de courant et de potentiel de pic suivantes,  $A$  étant l'aire géométrique de l'électrode :

$$i_p = 0,496nF^{3/2} \left( \frac{\alpha n_a D_o}{RT} \right)^{1/2} AC_o^* v^{1/2}$$

$$E_p - E^{0'} = -\frac{RT}{\alpha n_a F} \left[ 0,78 + \ln \left( \frac{D_o^{1/2}}{k^0} \right) + \ln \left( \frac{\alpha n_a F}{RT} \right)^{1/2} \right] - \frac{RT}{2\alpha n_a F} \ln v$$

Pour comparaison, on obtient les variations suivantes du courant et du potentiel de pic pour un système réversible :

$$i_p = 0,446nF^{3/2} \left( \frac{nD_o}{RT} \right)^{1/2} AC_o^* v^{1/2}$$

$$E_p - E^{0'} = -\frac{RT}{nF} \left[ 1,109 + \ln \left( \frac{D_o}{D_r} \right)^{1/2} \right]$$

Dans ce cas,  $E_p$  ne dépend pas de la vitesse de balayage.

### Profils de concentration approchés

Afin de comprendre simplement l'allure des voltampérogrammes, le profil de concentration peut être schématisé en fonction de l'endroit sur le voltampérogramme. Prenons ici l'exemple de la réduction de l'oxygène sur un film de Langmuir-Blodgett de nanoparticules Pt-1 (Figure 139).

- 1) Equilibre : la concentration de réactif est uniforme dans la solution.
- 2) Début du balayage : la réaction commence, le réactif est consommé au voisinage de l'électrode et il s'établit donc un gradient de concentration (ici simplifié) sur une épaisseur de solution typique  $\delta$  qui est l'épaisseur de la couche limite de diffusion.
- 3) Le balayage continue et il n'y a pratiquement plus d'oxygène à la surface de l'électrode. Le gradient de concentration atteint sa valeur maximale, ainsi que le courant par conséquent.
- 4) Le courant décroît avec le gradient de concentration du fait de l'augmentation de l'épaisseur de la couche limite de diffusion (l'épuisement en réactif se « propage » dans une portion de plus en plus grande de solution).

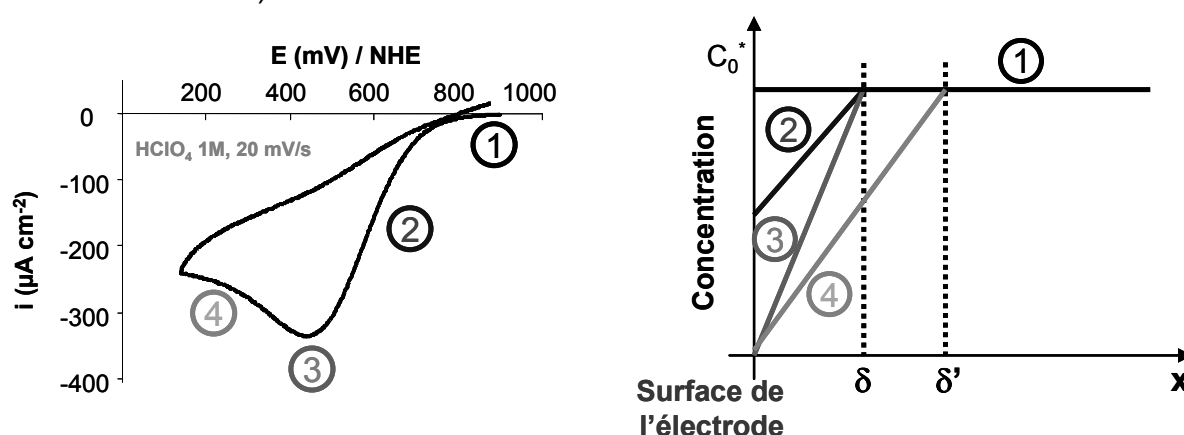


Figure 139 - Voltampérogramme de réduction de l'oxygène sur film de Langmuir-Blodgett mixte de Pt-1 et d'acide béhénique – Profils de concentration approchés reliés aux zones du voltampérogramme (à droite).

---

---

## Annexe 4. Mesures expérimentales de voltampérométrie cyclique

Nous avons réalisé un montage classique « à 3 électrodes » avec nos électrodes NP/NT / feutre comme électrodes de travail (Figure 140). En voltampérométrie cyclique, un potentiostat soumet l'électrode de travail à un balayage de potentiel à une vitesse donnée en V/s et mesure le courant la traversant. En présence d'espèces électroactives (oxydant et/ou réducteur d'un couple), un pic de courant apparaît à un potentiel caractéristique lié au potentiel d'oxydoréduction du couple concerné et à la diffusion des espèces en solution. Dans le modèle de la couche limite de diffusion, ce pic correspond à la situation où la concentration au voisinage de l'électrode tend vers 0. Le flux de réactif est alors maximal, et se produit sur une certaine épaisseur d'électrolyte (la couche limite de diffusion). Au-delà de ce pic, l'épaisseur de cette couche augmente, ce qui diminue le flux donc le courant. Les valeurs de courant et de potentiel de pic varient avec la vitesse de balayage (voir Annexe 3. ). Nous avons caractérisé l'efficacité de nos électrodes vis-à-vis de la réduction de l'oxygène ainsi que de l'adsorption-désorption des ions  $H^+$  sur le platine.

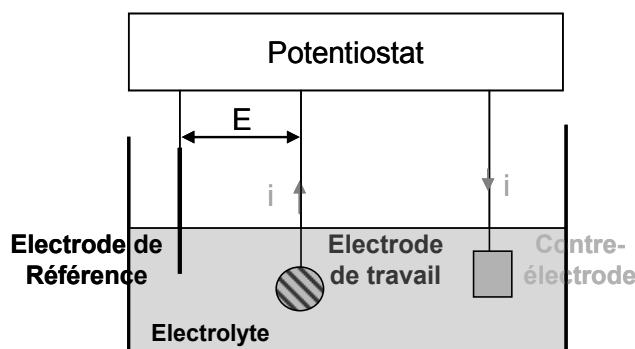


Figure 140 - Montage à trois électrodes et potentiostat.

### Montage expérimental

Nous avons travaillé avec des potentiostats Autolab PGSTAT100 ou BioLogic VMP3. Le milieu électrolytique choisi est l'acide perchlorique  $HClO_4$ , à 1 mol/L (pH~0) comme pour les films de Langmuir-Blodgett. L'électrode de référence est une électrode au calomel saturée avec du chlorure de sodium (ECSS, -0,236 V vs ENH), et séparée du reste de la solution par une allonge contenant de l'acide perchlorique à 1 mol/L. L'utilisation de chlorure de sodium plutôt que de chlorure de potassium permet d'éviter la formation d'un précipité de  $KClO_4$  (solubilité à 20°C en pourcentage massique dans l'eau : 66,2 % pour  $NaClO_4$  contre 1,67 % pour  $KClO_4$ <sup>113</sup>). L'allonge permet quant à elle de ralentir la diffusion d'ions chlorure dans la solution, qui inhibent la réduction de l'oxygène. Les solutions électrolytiques peuvent ainsi servir ainsi une journée entière puis sont renouvelées. Les potentiels sont traduits en référence à l'ENH dans les graphiques présentés. Les électrodes de travail sont d'abord reliées au circuit électrique du potentiostat par un fil d'or de 0,5 mm de diamètre planté près du bord du feutre. Lorsqu'une électrode est ensuite totalement plongée dans l'électrolyte, une partie du fil d'or (~0,5 cm) est immergée avec elle. Nous avons constaté que cela ne modifiait en rien la réponse de nos électrodes du fait de l'activité électrochimique de l'or 10 fois inférieure à celle du platine pour la réduction de l'oxygène et de la très faible surface géométrique d'or

immergée (environ  $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2$  soit 100 fois moins que l'aire géométrique de l'électrode).

## Choix du domaine de potentiel

Pour tester correctement nos électrodes, nous avons déterminé le domaine de potentiel adéquat permettant de suivre les phénomènes considérés.

### Rappel : domaine d'électro-stabilité de l'eau

Pour ce qui concerne l'adsorption-désorption des ions  $\text{H}^+$ , il faut étudier l'électrolyte lui-même, en l'absence d'autre espèce électroactive. Le domaine de stabilité électrochimique de l'électrolyte (qui sera le domaine de balayage choisi) doit être précisé. Pour l'eau, à  $\text{pH}=0$ , pression atmosphérique et à  $25^\circ\text{C}$ , il s'étend théoriquement de 0 à 1,23 V : en-dessous de 0 V il y a réduction des ions  $\text{H}^+$  en hydrogène. Au-dessus de 1,23 V il y a oxydation de l'eau en dioxygène. L'évolution du domaine d'électro-stabilité thermodynamique de l'eau en fonction du pH est figurée ci-dessous (Figure 141). Cependant, le courant d'échange correspondant à l'équilibre  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  est très faible, ce qui signifie qu'il existe une forte surtension anodique pour l'oxydation de l'eau. Par exemple à  $\text{pH}=0$  généralement, il n'y a pas production de dioxygène gazeux en-dessous d'environ 1,5 V. Le domaine de stabilité « cinétique » est donc à distinguer du domaine thermodynamique. A l'intérieur de ce domaine cinétique, il n'existe *a priori* pas de réaction électrochimique donc pas de courant dit « faradique ».

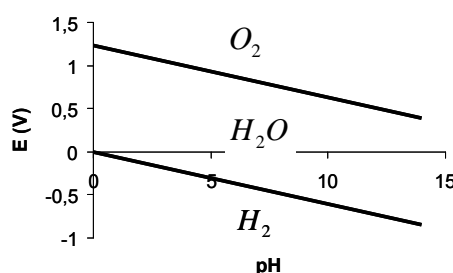
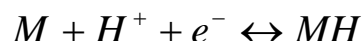


Figure 141 - Diagramme potentiel-pH de l'eau à  $25^\circ\text{C}$  sous 1 bar et domaines de stabilité thermodynamique des espèces chimiques associées.

### Comportement d'électrodes en platine

L'allure de voltampérogrammes d'une électrode de platine polycristallin en milieu  $\text{pH}=0$  et en l'absence d'espèce électroactive autre que l'électrolyte est reportée sur la Figure 142. A l'intérieur du domaine de stabilité de l'eau des phénomènes faradiques se produisent ; ils sont attribués à différents phénomènes d'adsorption-désorption qui occasionnent des échanges d'électrons :

- pour  $0 < E < 0,3$  à  $0,4 \text{ V}$  : adsorption-désorption d'ions  $\text{H}^+$  à la surface du platine suivant l'équation réversible :



Parallèlement il peut y avoir début de production d'hydrogène (voir aussi I.1.2). Le courant d'adsorption/désorption d'ions  $\text{H}^+$  visible entre 0 et  $0,4 \text{ V}$  permet d'évaluer l'activité électrocatalytique du platine (aire électroactive  $A_{el}$ , voir texte)

$$A_{el} = \frac{|A1| + |A2|}{2\nu Q_H}$$

- pour  $0,8 < E < 1,5$  V : adsorption-désorption d'espèces oxygénées à la surface du platine et début de production d'oxygène. L'adsorption-désorption peut par exemple concerner l'espèce OH :

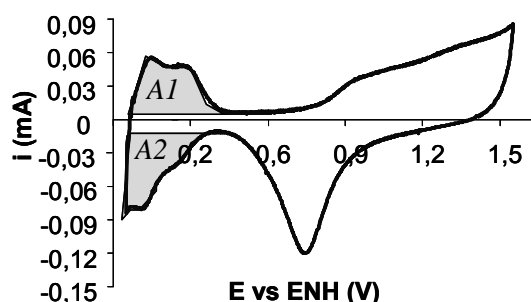


Figure 142 - Voltampérogramme expérimental sur électrode de platine polycristallin dans  $HClO_4$  1M - vitesse de balayage 100 mV/s.

Concernant l'adsorption d'espèces oxygénées en milieu acide, il semble admis que les phénomènes commencent à se produire en voltampérométrie cyclique vers 0,8 V vs ENH<sup>112</sup>. Cette adsorption serait liée, lorsqu'elle est poussée à des potentiels plus élevés, à des réarrangements de surface et à la formation d'une couche d'oxyde de platine (potentiel rédox du couple Pt/PtO<sub>2</sub> à 1,0 V<sup>113</sup>), phénomène d'autant plus irréversible que le potentiel est porté à une valeur élevée. Le pic retour visible en réduction entre 0,6 et 0,9 V correspondrait à la désorption des espèces adsorbées et/ou à la réduction des espèces oxydées. Ce pic est gênant pour l'étude de la réduction de l'oxygène. Il convient de ne pas pousser les balayages à des potentiels impliquant l'apparition de ce pic. Expérimentalement, nous constatons que le pic reste invisible tant que nous ne poussons pas les balayages à plus de 1 V.

### Conclusion sur le domaine de potentiel choisi

Compte tenu de ce que nous avons vu, nous serions amenés à considérer un domaine de potentiel compris entre 0 et 0,8 V vs ENH pour éviter de risquer de modifier la surface du platine. Les observations expérimentales suivantes nous ont mené à modifier cet *a priori* : les potentiels de repos de nos électrodes sous saturation d'oxygène peuvent être voisins de 1 V vs ENH, et nous constatons sur les voltampérogrammes d'électrodes de platine nu le début de production d'hydrogène à +0,04 V vs ENH à 100 mV/s. Nous avons donc choisi de travailler sur le domaine de potentiel [+0,04 V ;  $E_r$ ], où  $E_r$  est le potentiel de repos sous saturation d'oxygène (pression atmosphérique).

## **Obtention de réponses reproductibles et caractéristiques du rapport NP/NT et du volume filtré après imprégnation par consommation du gaz ou par mouillage à l'éthanol**

Après imprégnation par consommation du gaz ou par mouillage à l'éthanol nous avons cherché à obtenir les réponses caractéristiques de nos électrodes NP/NT / feutre par voltampérométrie cyclique dans des situations où l'électrolyte est saturé d'argon ou d'oxygène.

### Réponses caractéristiques en réduction de l'oxygène aqueux

Dans le cas de la réduction de l'oxygène nous avons réalisé des études en fonction de la vitesse de balayage et de la concentration en oxygène. Nous avons



précédemment établi, par mesure de la concentration à l'aide d'une sonde, le temps nécessaire à la saturation de l'électrolyte en oxygène dissous par bullage d'oxygène gazeux pur (20 minutes, III.II.2 p.84). Lorsque nous effectuons des balayages successifs de potentiel après imprégnation et bullage nous constatons une diminution de courant de pic (Figure 143). Nous ne pouvons donc pas réaliser l'étude en fonction de la vitesse de balayage par balayages successifs aux différentes vitesses souhaitées. Pour obtenir à nouveau un courant maximal nous devons attendre, après avoir achevé chaque balayage, que la concentration d'oxygène redevienne uniforme. C'est la raison pour laquelle nous avons réalisé quelques expériences comparant nos électrodes et une électrode plane du point de vue des temps caractéristiques nécessaires à obtenir de manière certaine une telle situation.

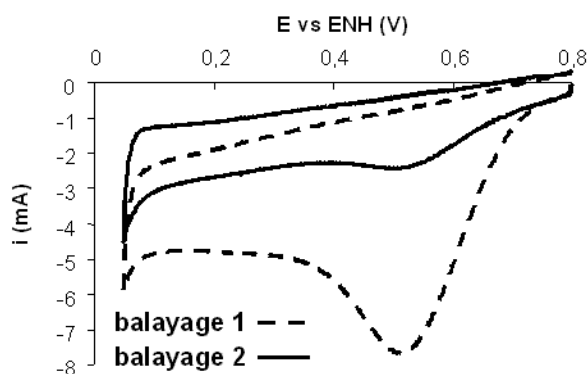


Figure 143 - Diminution du courant de réduction de l'oxygène observée entre deux balayages successifs pour une même électrode (100 mV/s).

En l'absence d'agitation de l'électrolyte, nous pouvons déterminer ce temps caractéristique qui correspond à la diffusion naturelle de l'oxygène là où il a été consommé. Nous avons déterminé l'ordre de grandeur de ce temps dans le cas d'une électrode plane et nous l'avons comparé à nos électrodes poreuses après consommation du gaz par exemple (Figure 144). Nous avons constaté une différence notable entre les deux : pour une électrode plane, 95 à 100 % du courant de pic est récupéré en laissant reposer pendant seulement 2 minutes, alors que dans le même temps, pour une électrode NP/NT (1/1, 10 mL filtrés sur feutre), nous n'en récupérons que 80 %. Cela a été attribué à une diffusion plus lente de l'oxygène dans les pores de l'électrode après la diffusion en solution.

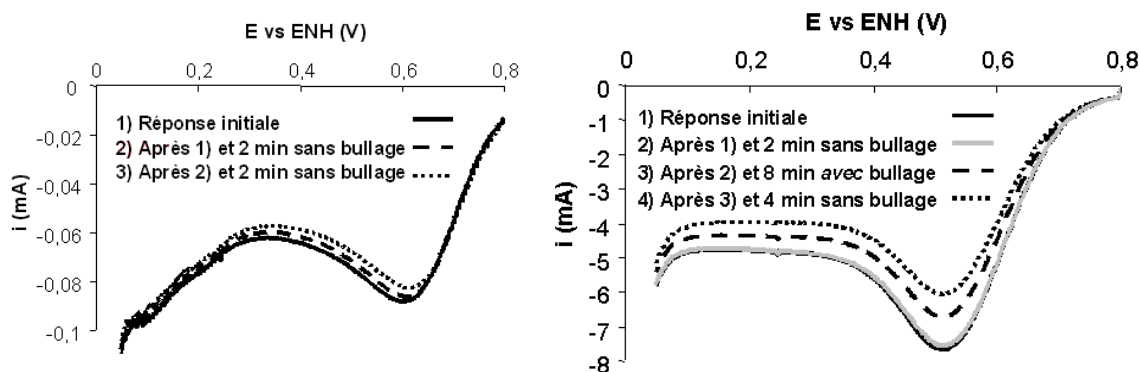


Figure 144 - Voltampérogrammes (100 mV/s, balayages aller uniquement) montrant le rechargement progressif de la couche limite de diffusion en oxygène sans bullage pour une électrode plane (à gauche) et pour une électrode NP Pt-1/NT 1/1 10 mL filtrés (à droite). Pour cette dernière nous montrons aussi la reproductibilité de la réponse après 8 minutes avec bullage. Dans ce cas aussi, « réponse initiale » désigne la réponse après l'étape de mouillage par consommation du gaz et bullage d'oxygène pur.

L'agitation du milieu (par bullage par exemple) accélère cette diffusion : après 8 minutes de bullage nous récupérons 100 % du courant de pic pour une électrode de 10 mL filtrés. Nous avons aussi vérifié en fonction de la quantité filtrée (donc de l'épaisseur) que la diffusion de l'oxygène aqueux dans la profondeur de l'électrode n'était pas trop lente. Ainsi, même pour des volumes filtrés de 40 et 80 mL, le temps de bullage nécessaire à reproduire la réponse de deuxième type n'excède pas 10 minutes (Figure 145).

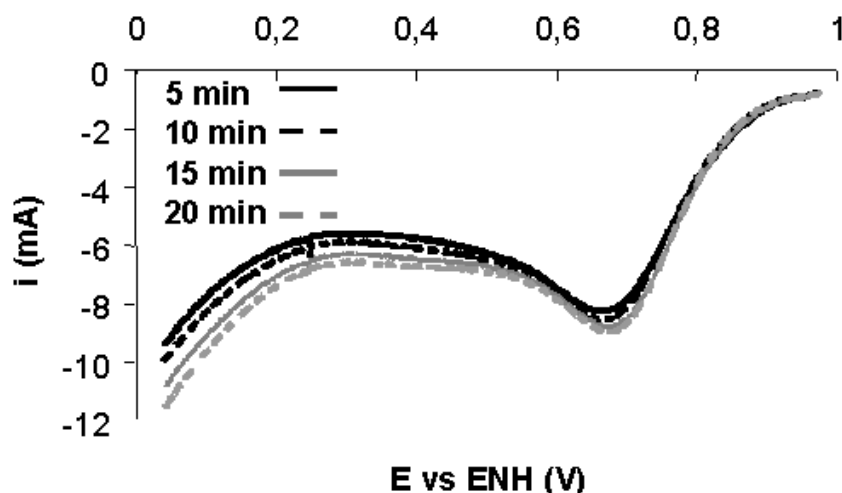


Figure 145 - Voltampérogrammes (100 mV/s) de réduction de l'oxygène après consommation du gaz et après des temps de bullage variables (5, 10, 15 et 20 minutes) pour une électrode Pt-1 / NT 1/2, 40 mL filtrés.

Nous avons donc établi un temps caractéristique nécessaire au remplissage des pores de l'électrode en électrolyte saturé d'oxygène aqueux. Ces résultats ont été généralisés à l'étude de nos électrodes après imprégnation par mouillage à l'éthanol. Nous disposons donc d'une réponse reproductible et caractéristique de chacun de nos échantillons (en termes de volume filtré et de rapport NP/NT). Ce sont ces réponses qui ont été étudiées en fonction de la vitesse de balayage et de la concentration d'oxygène pour déterminer des paramètres caractéristiques liés à la densité de platine de nos électrodes.

## Réponses caractéristiques en électrolyte désoxygéné

Après imprégnation des électrodes par consommation du gaz ou par mouillage à l'éthanol nous pouvons aussi obtenir la réponse de nos électrodes en électrolyte désoxygéné. Les phénomènes d'adsorption-désorption des protons n'étant pas limités par la diffusion, le problème du réapprovisionnement de l'électrode ne se pose pas. Nous signalons simplement que l'élimination de l'oxygène s'est effectué par bullages d'argon pur pendant vingt minutes. Les balayages effectués ensuite montrent l'absence de pic de courant de réduction de l'oxygène, mais parfois un courant de réduction résiduel dans les premiers balayages (probablement dû à de l'oxygène restant en faible quantité, Figure 146). Les voltampérogrammes n'ont été exploités qu'une fois que ce courant résiduel avait disparu.

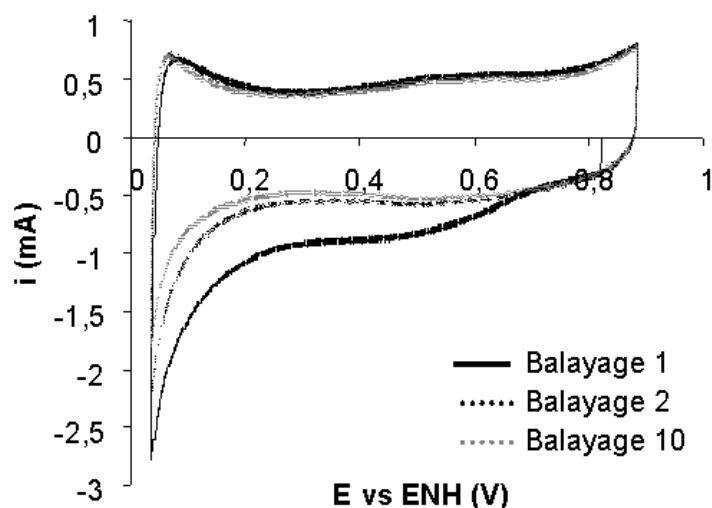


Figure 146 - Premiers voltampérogrammes après bullage d'argon pur pendant 20 minutes montrant probablement la présence d'oxygène résiduel (balayage 1), pour une électrode Pt-1/NT 1/1, 10 mL filtrés.

## Remarques sur le protocole d'imprégnation par mouillage à l'éthanol

La méthode d'imprégnation des électrodes par mouillage à l'éthanol repose sur le fait que l'éthanol est capable de mouiller certaines surfaces hydrophobes et que l'eau et l'éthanol sont miscibles en toutes proportions. Ainsi, les alcools sont souvent utilisés dans divers domaines (imprimerie...) pour favoriser le mouillage de surfaces hydrophobes. L'utilisation de cette méthode d'imprégnation est rapportée dans la littérature, avec du méthanol par exemple<sup>90</sup>, pour l'étude électrochimique d'électrodes poreuses. En immergeant totalement nos électrodes dans de l'éthanol à 96% nous avons constaté visuellement leur imprégnation totale. Ensuite nous remplaçons l'éthanol par l'électrolyte en immergeant nos électrodes imprégnées d'éthanol successivement dans deux grands volumes d'électrolyte et en agitant quelques instants.

## Annexe 5. Spectroscopie UV/visible

Lors des mesures de spectroscopie UV/visible nous utilisons un spectrophotomètre Jasco V570 disposant de deux réceptacles pour cuves, un constituant l'échantillon, l'autre la référence. Le signal obtenu est la soustraction du signal de l'échantillon par celui de la référence. Une ligne de base en l'absence de toute cuve est aussi tracée avant chaque mesure et est soustraite automatiquement par l'appareil. Les solutions étudiées sont placées dans des cuves en quartz Hellma haute qualité (QX) de 1 cm de trajet optique. La propreté des cuves est caractérisée avant toute mesure et la similitude entre les signaux de deux cuves différentes a été vérifiée (Figure 147). Pour les mesures, la cuve de référence est toujours remplie du solvant ou mélange de solvants sans autre espèce chimique : DMSO pour étudier les nanoparticules Pt-1 pures, dichlorométhane ou chloroforme pour les nanoparticules Pt-2 pures, isopropanol pour les dispersions de nanotubes, mélanges DMSO/isopropanol ou dichlorométhane/isopropanol en proportions volumiques 1/25 pour les filtrats ou surnageants d'associations NP/NT. L'intervalle de longueur d'onde choisi est 250 à 800 nm. Pour  $\lambda < 280$  nm le DMSO pur absorbe fortement, pour  $\lambda < 230$  nm c'est le dichlorométhane qui commence à absorber, et l'isopropanol pour  $\lambda < 200$  nm. Dans un mélange DMSO-isopropanol 1/25 en volume nous montrons que l'absorbance reste très faible jusqu'à 250 nm (Figure 148) et permet une interprétation sans ambiguïté des spectres de nanoparticules pures (Figure 37). Précisons que l'appareil sature à partir de valeurs d'absorbances de 3-3,5. Après utilisation, les cuves sont nettoyées au bac à ultrasons dans du détergent mélangé à de l'eau ultra-pure, puis rincées plusieurs fois à l'eau ultra-pure, à l'éthanol et à l'acétone.

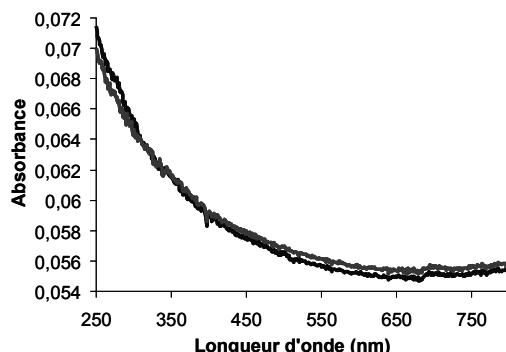


Figure 147 - Spectres UV-visibles de deux cuves en quartz utilisées après nettoyage.

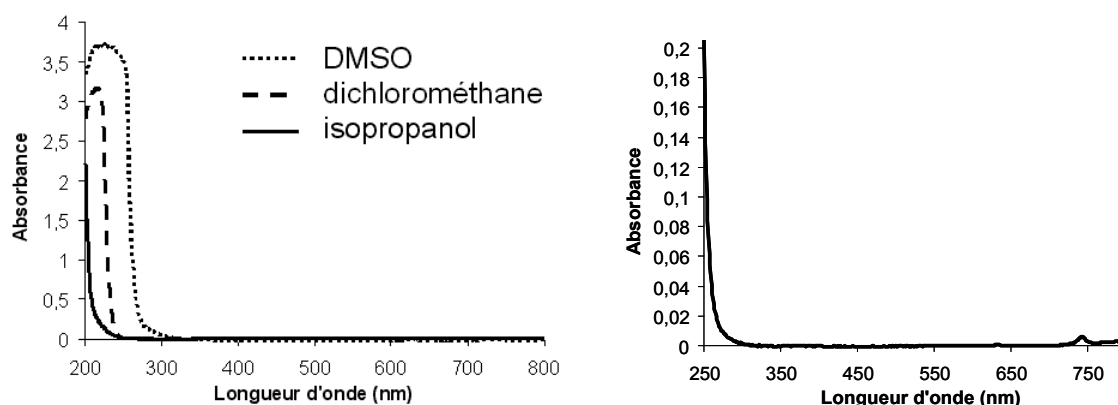


Figure 148 - Spectres UV-visible des solvants purs utilisés (à gauche) et d'un mélange DMSO/isopropanol en proportion volumique 1/25 (à droite).

---

## Annexe 6. Mesures de spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)

### Principe simplifié

La technique XPS est une technique extrêmement puissante d'analyse chimique de surfaces. Elle a été développée dans les années 1950 par l'équipe de K. Siegbahn. Elle est basée sur l'effet photoélectrique provoqué par l'excitation d'un échantillon par des rayons X. Cette excitation éjecte les électrons de cœur des atomes de l'échantillon considéré. En mesurant l'énergie cinétique de l'électron rejeté  $E_c$ , il est possible de connaître son énergie de liaison  $E_l$  par :

$$E_c = h\nu - E_l.$$

Des pics sont alors visibles sur les diagrammes d'énergie de liaison. Leur position est définie pour les éléments chimiques purs, et de petits déplacements de ces pics (supérieurs à 0,1 eV) peuvent être reliés à l'environnement chimique des éléments. A chaque élément chimique est associé à un domaine d'énergie de liaison. Par exemple le platine donne lieu à un signal issu de ses électrons 4f aux alentours de 70 à 80 eV, le carbone est visible entre 270 et 300 eV (électrons 1s)... Les analyses XPS fournissent donc des informations à la fois qualitatives et quantitatives sur :

- la nature des atomes de surface par identification des pics,
- la nature des liaisons chimiques par analyse des déplacements de pics,
- la composition chimique par mesure de l'intensité des pics, après soustraction de la ligne de base et mesure de l'aire située sous le pic, corrigée par un facteur de sensibilité (Scofield) lié à la distance des éléments à la surface. Cette sensibilité est très importante compte tenu du faible libre parcours moyen des électrons dans les solides, et la profondeur d'analyse typique en XPS est inférieure à 100 Å.

### Caractérisation XPS des nanoparticules de platine enrobées

Les mesures ont été faites à l'Institut Lavoisier de l'Université de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines par Jacky Vigneron sur un appareil VG Escalab 220i XL. Cet appareil utilise la raie  $K\alpha$  de l'aluminium comme source monochromatique de rayons X. Pour caractériser les nanoparticules de platine et leur enrobage, les analyses XPS ont été effectuées à l'origine sur les films de Langmuir-Blodgett. Les analyses ont montré l'excellente tenue des échantillons sous le faisceau, même à des temps d'analyse de plusieurs dizaines de minutes<sup>114</sup>. La bonne stabilité de la couronne organique dans des conditions de caractérisations électrochimiques telles que celles utilisées ici ( $\text{HClO}_4$  1 mol/L, balayages de potentiel à des valeurs inférieures à 1 V vs ENH) a également été démontrée<sup>25</sup>. Il est possible de déconvoluer tous les signaux par des fonctions de Voigt pour distinguer toutes les contributions. Une analyse de quantification par mesures d'aires des pics est également possible. Ces traitements ont été réalisés à l'aide des logiciels VG Eclipse et Advantage.

Le signal du platine est caractéristique de nanoparticule métalliques, et est identique quel que soit le surgreffage. Il montre un dédoublement dû au couplage spin-orbite entre les niveaux de spin 5/2 et 7/2.

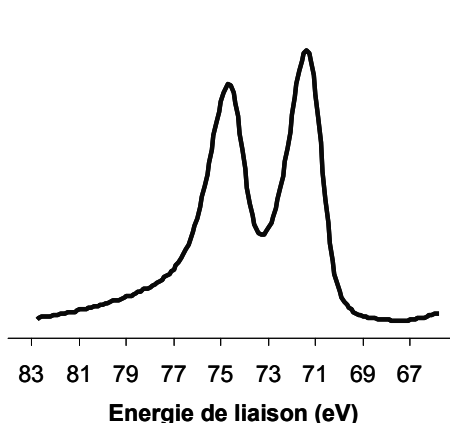


Figure 149 – Spectre XPS du signal du platine Pt 4f de nanoparticules synthétisées au laboratoire.

Il est particulièrement intéressant d'étudier le signal XPS du soufre pour montrer la présence de la couronne organique sur les nanoparticules. Pour les nanoparticules Pt-1 par exemple, le signal des électrons 2p du soufre peut être décomposé en plusieurs sous-signaux (Figure 150). Quatre contributions ont ainsi été mises en évidence, dont deux montrent un couplage spin-orbite (en tirets sur la figure) :

- à basse énergie (162,5 eV) se trouve un pic correspondant au soufre lié au platine, qu'il s'agisse de celui provenant de la molécule surgreffée ou non surgreffée – la contribution du couplage spin-orbite est visible un peu plus haut en énergie ;
- à environ 164,4 eV se trouve la contribution du soufre du cycle thiophène de la molécule surgreffée, le couplage spin-orbite associé est présent à une énergie un peu plus haute ;

Enfin, deux contributions plus faibles sont associées à des espèces de soufre oxydées, comme les sulfinates et les sulfonates par exemple. Leur présence est due à l'instabilité chimique de la molécule de mercaptoaniline non surgreffée. Ils ne montrent pas de couplage spin-orbite.

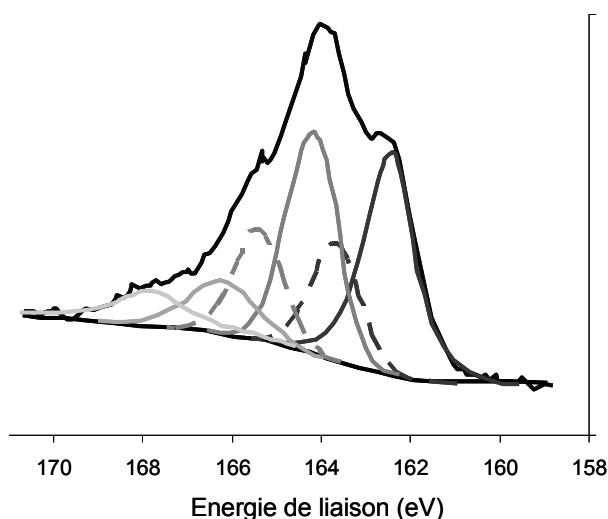


Figure 150 - Spectre XPS du signal du soufre S 2p sur un film de Langmuir-Blodgett mixte de nanoparticules Pt-1 et sa déconvolution<sup>25</sup>.

Un autre élément ayant son importance dans la couronne organique est l'azote. Il est présent dans la molécule de mercaptoaniline et son environnement chimique est

modifié lors du surgreffage sur les nanoparticules. Principalement, un pic se trouve à 400,0 eV dans le cas de Pt-1, et parfois des sous-structures à énergies plus basses correspondant probablement à la mercaptoaniline non surgreffée, ou oxydée dans le temps.

En passant de la couronne organique Pt-1 à Pt-2, le signal du soufre est le plus largement modifié. Il montre :

- à 162,2 eV : le pic du soufre lié au platine (couplage spin-orbite à 163,0 eV)
- à 163,3 eV : pic associé au soufre de la liaison C=S de la molécule surgreffée et son couplage spin-orbite à 164,5 eV.
- D'autres contributions à énergies plus élevées concernant là encore des espèces de soufre oxydées.

Concernant le signal de l'azote, l'azote de la mercaptoaniline donne une contribution à 399,4 eV typiquement, et un élargissement du pic par rapport à Pt-1 montre l'apport de contributions d'azote dues au changement d'environnement chimique lié au surgreffage (fonction amide) et à l'apport d'azote dans la molécule de surgreffage (fonction isothiocyanate).

## **Caractérisation XPS des électrodes NP/NT / feutre**

Les échantillons poreux du type électrodes NP/NT / feutre se prêtent bien aux analyses XPS, moyennant un bon dégazage de leurs porosités. Cette étape est réalisée pendant la mise sous vide de l'appareil, et sa durée peut être plus ou moins longue. Pour l'accélérer, un petit morceau d'électrode seulement est introduit.



---

## Annexe 7. Diffraction des rayons X

Les mesures de tailles moyennes de particules ont été réalisées à l'aide de la diffraction des rayons X aux grands angles. Les particules étant monocristallines, nous pouvons en effet connaître leur taille  $\tau$  par analyse de la largeur angulaire  $H$  des pics de diffraction et application de la formule de Scherrer ( $k$  étant un facteur correctif valant 0,89,  $\lambda$  étant la longueur d'onde et  $\theta$  l'angle de diffraction) :

$$\tau = \frac{k\lambda}{H \cos \theta}$$

Diverses corrections sont possibles pour tenir compte de la forme et de la taille des nanoparticules. Dans les travaux précédents, un abaque a ainsi été utilisé pour déterminer la taille des nanoparticules en leur imposant une forme de cuboctaèdre et connaître ainsi le nombre d'atomes de platine par nanoparticule.

### Appareillage

Le montage utilisé pour les mesures utilise une anode tournante en cuivre comme émetteur de rayons X. Un monochromateur en graphite permet une sélection de la longueur d'onde de la raie  $K\alpha$  (1,542 Å). Un collimateur situé avant l'échantillon sert à obtenir une meilleure focalisation du faisceau. L'échantillon NP/NT en poudre (obtenu typiquement par grattage de la surface de l'électrode) est introduit dans un tube capillaire d'une fraction de mm de diamètre. En arrière de l'échantillon se trouve la plaque photosensible, et un puits en plomb permettant d'éviter d'impressionner celle-ci directement par le faisceau transmis. Une partie du montage est sous vide pour éviter la diffusion des rayons X par l'air.

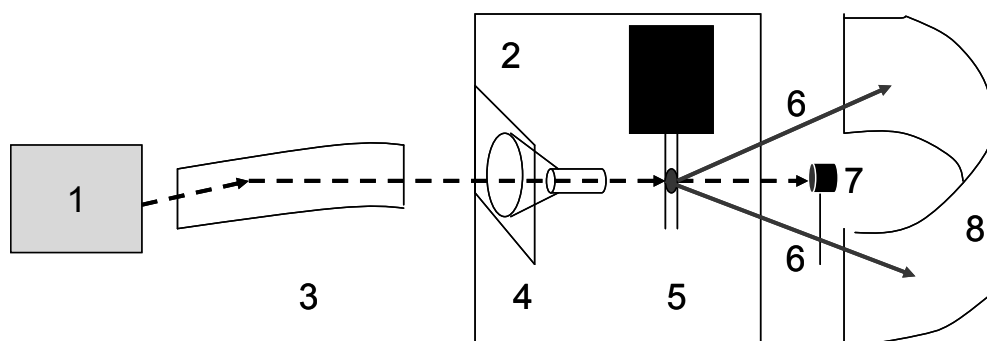


Figure 151 - Montage utilisé pour la diffraction des Rayons X aux grands angles ; 1) anode tournante en cuivre, 2) chambre à vide en béryllium, 3) monochromateur, 4) collimateur, 5) échantillon dans capillaire, retenu par un support, 6) rayons diffractés, 7) puits arrêtant le rayon direct, 8) plaque photostimulable cylindrique.

### Mesures

Un cliché de diffraction typique issu d'électrode NP/NT / feutre grattée montre les raies associées au platine et aux nanotubes de carbone, ainsi qu'un fond dû à la diffusion par le capillaire. Les profils sont obtenus à partir des clichés par un logiciel de traitement d'image (ImageJ). Nous pouvons ensuite par soustraction du fond puis de la contribution des nanotubes obtenir le signal dû uniquement au platine. L'abscisse des profils est alors convertie en angle de diffraction  $2\theta$  connaissant les dimensions de la chambre de mesure. Nous obtenons un diffractogramme dont l'allure est conforme à celle de nanoparticules de platine, et les mesures de largeur de pic peuvent être menées sur le pic (111).

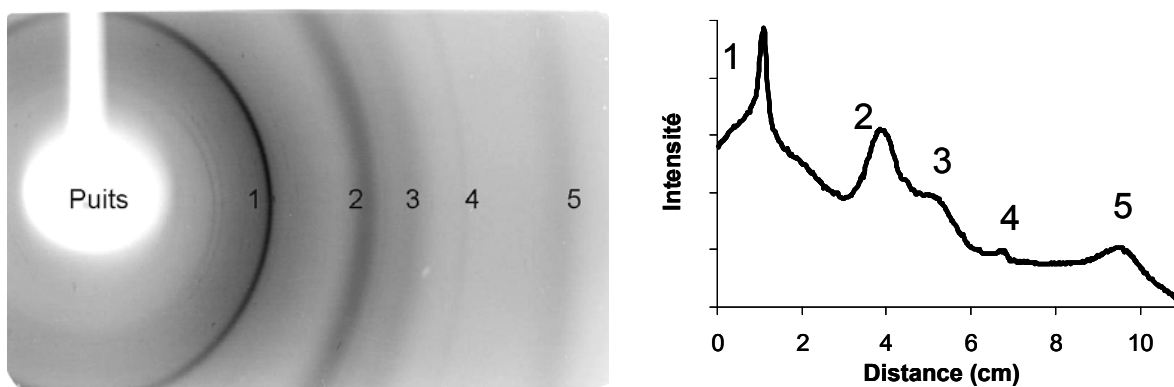


Figure 152 – Cliché et profil de diffraction des rayons X pour un échantillon NP Pt-1/NT 1/2 non traité sur feutre, gratté- 1) Pic de diffraction du carbone sur fond dû au capillaire ; 2) pic (111) du platine ; 3) pic (200) du platine ; 4) Pic associé aux nanotubes de carbone ; 5) pic (220) du platine.

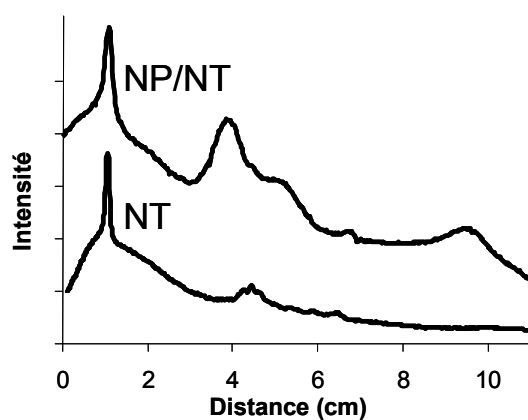


Figure 153 - Profils comparés de diffraction des rayons X aux grands angles de poudre de composite NP Pt-1/NT 1/2 issu d'électrode grattée et de nanotubes bruts issus de la poudre récoltée après synthèse.

## Annexe 8. Tests en pile

Le but d'un test en pile est d'obtenir la caractéristique courant-tension de la pile. La courbe obtenue est aussi appelée courbe de polarisation. En pratique, la tension délivrée par la pile est mesurée en fonction du courant débité dans une résistance de charge. Le courant est contrôlé en faisant varier cette résistance. Les courbes de puissance, peuvent aussi être déduites des courbes de polarisation.

Une pile idéale fonctionnerait avec la même tension (1,23 V à 25 °C pour une PAC  $H_2/O_2$ ) quel que soit le courant. Mais plusieurs phénomènes abaissent cette valeur (Figure 154) :

- **A faible courant : surtension d'activation** ; il s'agit d'une chute de tension due principalement à la cinétique lente de la réduction de l'oxygène.
- **A courant intermédiaire : pertes résistives** ; dans la deuxième partie de la courbe de polarisation, un comportement quasi linéaire est observé, rappelant celui d'un générateur de tension avec une résistance interne. Pour une PAC PEMFC la résistance la plus importante est celle de l'électrolyte (Nafion®) qui vaut typiquement quelques  $m\Omega$ .
- **A courant fort : limitation par la diffusion** ; il s'agit là encore d'une chute assez brutale de tension. Elle est due à l'appauvrissement du voisinage des électrodes en réactifs (analogue du pic de courant en voltampérométrie cyclique).

A cela viennent s'ajouter des phénomènes d'assèchement de la membrane, de noyage (accumulation d'eau dans la couche active, ce qui freine la diffusion des gaz), et de traversée des réactifs à travers la membrane (cross-over). Ce dernier est prévenu en utilisant une membrane suffisamment épaisse (ce qui augmente la résistance interne de l'ensemble de la pile).

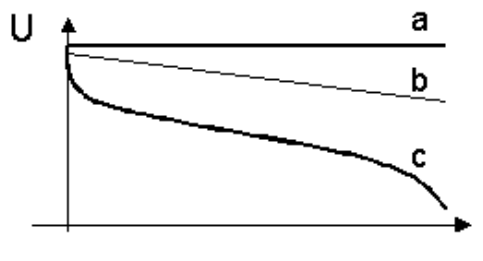


Figure 154 - Courbe de polarisation d'une pile à combustible ; a) générateur idéal de tension 1,23 V, b) générateur avec résistance interne, c) courbe de polarisation de PAC avec surtension d'activation à faible intensité et limitation par la diffusion à forte intensité.

---



# Bibliographie

- 
- <sup>1</sup>Dufoix, M., Mastrangelo, J.-F. et al. <[http://www.enpc.fr/fr/formations/ecole\\_virt/trav-eleves/cc/cc0304/hydrogene/H2.htm](http://www.enpc.fr/fr/formations/ecole_virt/trav-eleves/cc/cc0304/hydrogene/H2.htm)>, mars 2004.
- <sup>2</sup> His, S. <[www.ifp.fr/content/download/57523/1261761/file/IFP-Panorama04\\_11-HydrogeneVF.pdf](http://www.ifp.fr/content/download/57523/1261761/file/IFP-Panorama04_11-HydrogeneVF.pdf)>, 4 décembre 2003.
- <sup>3</sup> Graetzel, M. (2001). "Photoelectrochemical Cells." *Nature* **414**: 338-344.
- <sup>4</sup> Werkoff, F., <<http://www.afh2.org/uploads/memento/Fiche%203.2.2%20-%20dissociation%20eau%20rev.%20mars%202007%20F.W.pdf>>, mars 2007.
- <sup>5</sup> Anonyme, <<http://www.hydrogencarsnow.com/bmw-hydrogen7.htm>>.
- <sup>6</sup> O'Hayre, R., S.-W. Cha, et al. (2006). *Fuel Cell Fundamentals*, Wiley.
- <sup>7</sup> Martelin, N. <<http://www.jdf.com/matieres-premieres/2008/05/20/02004-20080520ARTJDF00011-le-prix-du-platine-devrait-augmenter.php>> 20 mai 2008.
- <sup>8</sup> Corbeau, A.-S. <<http://www.annso.freesurf.fr/>>, 17 juillet 2004.
- <sup>9</sup> Giner, J. and C. Hunter (1969). "The mechanism of operation of the teflon-bonded gas-diffusion electrode : a mathematical model." *J. Electrochem. Soc.* **116**(8): 1124-1130.
- <sup>10</sup> Srinivasan, S. and H. D. Hurwitz (1967). "Theory of a thin-film model of porous gas-diffusion electrodes." *Electrochim. acta* **12**: 495-512.
- <sup>11</sup> O'Hayre, R., D. M. Barnett, et al. (2005). "The Triple Phase Boundary : a mathematical model and experimental investigations for fuel cells." *J. Electrochem. Soc.* **152**(2): A439-A444.
- <sup>12</sup> Costamagna, P. and S. Srinivasan (2001). "Quantum jumps in the PEMFC science and technology from the 1960s to the year 2000 Part I. Fundamental scientific aspects." *J. Power Sources* **102**: 242-252.
- <sup>13</sup> Wee, J.-H., K.-Y. Lee, et al. (2007). "Fabrication methods for low-Pt-loading electrocatalysts in proton exchange membrane fuel cell systems." *J. Power Sources* **165**: 667-677.
- <sup>14</sup> Bockris, J. O. M. and R. Abdu (1998). "A theoretical study of the electrochemical reduction of oxygen." *J. Electroanal. Chem.* **448**: 189-204.
- <sup>15</sup> Damjanovic, A. and V. Brusic (1967). "Electrode kinetics of oxygen reduction on oxide-free platinum electrodes." *Electrochim. acta* **12**: 615-628.
- <sup>16</sup> Markovic, N. M. and P. N. Ross (2001). "Oxygen reduction reaction on platinum and platinum bimetallic surfaces : a selective review." *Fuel Cells* **1**: 105-116.
- <sup>17</sup> Kaupp, M. (2006). "La relativité et la chimie." *Pour la Science* **342**: 84-89.
- <sup>18</sup> Rajesh, B., K. R. Thampi, et al. (2000). "Preparation of a Pt-Ru bimetallic system supported on carbon nanotubes." *J. Mater. Chem.* **10**: 1757-1759.
- <sup>19</sup> Stamenkovic, V. R., B. Fowler, et al. (2007). "Improved oxygen reduction activity on Pt<sub>3</sub>Ni (111) via increased surface site availability." *Science* **315**: 493-497.
- <sup>20</sup> Srivastava, R., P. Mani, et al. (2007). "Efficient oxygen reduction fuel cell electrocatalysis on voltammetrically dealloyed Pt-Cu-Co nanoparticles." *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**: 8988-8991.
- <sup>21</sup> Grigoriev, S. A., E. K. Lyutikova, et al. (2007). "On the possibility of replacement of Pt by Pd in a hydrogen electrode of PEM fuel cells." *Int. J. Hydrogen. Energy* **32**: 4438-4442.
- <sup>22</sup> Bashyam, R. and P. Zelenay (2006). "A class of non-precious metal composite catalysts for fuel cells." *Nature* **443**: 63-66.
- <sup>23</sup> Kinoshita, K. (1990). "Particle size effects for oxygen reduction on highly dispersed platinum in acid electrolytes." *J. Electrochem. Soc.* **137**(3): 845-848.
-

- 
- <sup>24</sup> Perez, H., J.-P. Pradeau, et al. (1999). "Synthesis and characterization of fonctionalized platinum nanoparticles." Chem. Mater. **11**: 3460-3463.
- <sup>25</sup> Cavaliere-Jaricot, S. (2006). « Films de Langmuir-Blodgett à base de nanoparticules de platine à enrobage organique modifié : élaboration, caractérisation et comportement électrochimique ». Thèse de l'Université de Versailles Saint-Quentin-En-Yvelines.
- <sup>26</sup> Perez, H., R. M. L. d. Sousa, et al. (2001). "Elaboration and electrical characterization of Langmuir-Blodgett Films of 4-mercaptoaniline fonctionalized Platinum nanoparticles." Chem. Mater. **13**: 1512-1517.
- <sup>27</sup> Cavaliere, S., F. Raynal, et al. (2004). "Direct electrocatalytic activity of capped platinum nanoparticles toward oxygen reduction." Electrochem. Solid-state Lett. **7**(10): A358-A360.
- <sup>28</sup> Perez, H., V. Noël, et al. (2008). "Nanocomposite Langmuir-Blodgett films based on crown-derivatized platinum nanoparticles : synthesis, characterization and electrical properties." Thin Solid Films, accepté.
- <sup>29</sup> Cavaliere-Jaricot, S., A. Etcheberry, et al. (2006). "Electronic transfer through Langmuir-Blodgett layers of capped platinum nanoparticles : an electrochemical approach." Electrochim. acta **51**: 6076-6080.
- <sup>30</sup> Cavaliere-Jaricot, S., J. Haccoun, et al. (2008). "Oxygen reduction of pre-synthesized organically capped platinum nanoparticles assembled in mixed Langmuir-Blodgett films : evolutions with the platinum amount and leveling after fatty acid removal." Electrochim. acta **53**: 5992-5999.
- <sup>31</sup> Perez, H., F. Raynal, et al. (2008). Use of nanoparticles with a metal core and an organic double coating as catalysts and nanoparticles that are useful as catalysts. US Patent 2008/0226895.
- <sup>32</sup> Lee, K., J. Zhang, et al. (2006). "Progress in the synthesis of carbon nanotube- and nanofiber-supported Pt electrocatalysts for PEM fuel cell catalysis." J. Appl. Electrochem. **36**: 507-522.
- <sup>33</sup> Yuan, F. and H. Ryu (2004). "The synthesis, characterization and performance of carbon nanotubes and carbon nanofibers with controlled size and morphology as a catalyst support material fo a polymer electrolyte membrane fuel cell." Nanotechnology **15**: 596-602.
- <sup>34</sup> Carmo, M., V. A. Paganin, et al. (2005). "Alternative supports for the preparation of catalysts for low-temperature fuel cells : the use of carbon nanotubes." J. Power Sources **142**: 169-176.
- <sup>35</sup> Marie, J., S. Berthon-Fabry, et al. (2006). "Platinum supported on resorcinol-formaldehyde based carbon aerogels for PEMFC electrodes : influence of the carbon support on electrocatalytic properties." J. Appl. Electrochem. **37**: 147-153.
- <sup>36</sup> Dicks, A. (2006). "The role of carbon in fuel cells." J. Power Sources **156**: 128-141.
- <sup>37</sup> Fan, J., M. Wan, et al. (1999). "Synthesis, characterizations, and physical properties of carbon nanotubes coated by conducting polypyrrole." J. Appl. Polym. Sci. **74**(11): 2605-2610.
- <sup>38</sup> Buldum, A. and J. P. Lu (2001). "Contact resistance between carbon nanotubes." Phys. Rev. B **63**: 161403.
- <sup>39</sup> Hu, L., D. S. Hecht, et al. (2004). "Percolation in transparent and conducting carbon nanotube networks." Nano Lett. **4**(12): 2513-2517.
- <sup>40</sup> Kiebele, A. and G. Grüner (2007). "Carbone nanotube based battery architecture." Appl. Phys. Lett. **91**: 144104.
- <sup>41</sup> Kaempgen, M., M. Lebert, et al. (2008). "Multifunctional carbon nanotube networks for fuel cells." Appl. Phys. Lett. **92**(094103).
- <sup>42</sup> Glory, J., A. Mierczynska, et al. (2007). "Dispersion study of long and aligned multi-walled carbon nanotubes in water." J. Nanosci. Nanotech. **7**(10): 3458-3462.
- <sup>43</sup> Lu, K. L., R. M. Lago, et al. (1996). "Mechanical damage of carbon nanotubes by ultrasound." Carbon **34**(6): 814-816.
- <sup>44</sup> Lordi, V., N. Yao, et al. (2001). "Method for supporting platinum on single walled carbon nanotubes for a selective hydrogenation catalyst." Chem. Mater. **13**: 733-737.
-



- 
- <sup>45</sup> Kim, C., Y. J. Kim, et al. (2004). "High performance of cup-stacked-type carbon nanotubes as a Pt-Ru catalyst support for fuel cell applications." J. Appl. Physics **96**(10): 5903-5905.
- <sup>46</sup> Li, W., C. Liang, et al. (2004). "Homogeneous and controllable Pt particles deposited on multi-wall carbon nanotubes as cathode catalyst for direct methanol fuel cells." Carbon **42**: 423-460.
- <sup>47</sup> Li, W., C. Liang, et al. (2003). "Preparation and characterization of multiwalled carbon nanotube-supported platinum for cathode catalysts of direct methanol fuel cells." J. Phys. Chem. B **107**: 6292-6299.
- <sup>48</sup> Han, L., W. Wu, et al. (2004). "A direct route toward assembly of nanoparticle-carbon nanotube composite materials." Langmuir **20**: 6019-6025.
- <sup>49</sup> Guo, D.-J. and H.-L. Li (2005). "High dispersion and electrocatalytic properties of palladium nanoparticles on single-walled carbon nanotubes." J. Colloid Interface Sci. **286**: 274-279.
- <sup>50</sup> Guo, D.-J. and H.-L. Li (2004). "High dispersion and electrocatalytic properties of Pt nanoparticles on SWNT bundles." J. Electroanal. Chem. **573**: 197-202.
- <sup>51</sup> Matsumoto, T., T. Komatsu, et al. (2004). "Efficient usage of highly dispersed Pt on carbon nanotubes for electrode catalysts of polymer electrode fuel cells." Catal. Today **90**: 277-281.
- <sup>52</sup> Liu, Z., X. Lin, et al. (2002). "Preparation and characterization of Pt-based electrocatalysts on MWCNT for PEMFC." Langmuir **18**: 4054-4060.
- <sup>53</sup> Waje, M. M., X. Wang, et al. (2005). "Deposition of platinum nanoparticles on organic functionalised carbon nanotubes grown *in situ* on carbon paper for fuel cells." Nanotechnology **16**: S395-S400.
- <sup>54</sup> Girishkumar, G., T. D. Hall, et al. (2006). "Single-wall carbon nanotube supports for portable direct methanol fuel cells." J. Phys. Chem. B **110**: 107-114.
- <sup>55</sup> Wildgoose, G. G., C. E. Banks, et al. (2006). "Metal nanoparticles and related materials supported on carbon nanotubes : methods and applications." Small **2**: 182-193.
- <sup>56</sup> Planeix, J. M., N. Coustel, et al. (1994). "Application of carbon nanotubes as supports in heterogeneous catalysis." J. Am. Chem. Soc. **116**: 7935-7936.
- <sup>57</sup> Satishkumar, B. C., E. M. Vogl, et al. (1996). "The decoration of carbon nanotubes by metal nanoparticles." J. Phys. D : Appl. Phys. **29**: 3173-3176.
- <sup>58</sup> McElrath, K., K. Smith, et al. (2003). Fuel cell electrode comprising carbon nanotubes. US Patent 2004 0197638 A1.
- <sup>59</sup> Sun, C.-L., L.-C. Chen, et al. (2005). "Ultrafine platinum nanoparticles uniformly dispersed on arrayed CNx Nanotubes with high electrochemical activity." Chem. Mater. **17**: 3749.
- <sup>60</sup> Chen, C.-C., C. F. Chen, et al. (2005). "Growth and characteristics of carbon nanotubes on carbon cloth as electrodes." Diamond Rel. Mater. **14**: 770-773.
- <sup>61</sup> O'Hayre, R., S.-J. Lee, et al. (2002). "A sharp peak in the performance of sputtered platinum fuel cells at ultra-low platinum loading." J. Power Sources **109**: 483-493.
- <sup>62</sup> Serp, P., R. Feurer, et al. (2002). "Controlled growth of platinum nanoparticles on carbon nanotubes or nanospheres by MOCVD in fluidized bed reactor." J. Phys. IV France **12**: 29-36.
- <sup>63</sup> Daimon, H. and Y. Yamamoto (2005). Fuel cell and membrane electrode assembly. US Patent 2005 0142428 A1.
- <sup>64</sup> Liang, Y., H. Zhang, et al. (2005). "Preparation and characterization of multi-walled carbon nanotubes supported Pt-Ru catalysts for Proton Exchange membrane Fuel Cells." Carbon **43**: 3144-3152.
- <sup>65</sup> Rajesh, B., V. Karthik, et al. (2002). "Pt-WO<sub>3</sub> supported on carbon nanotubes as possible anodes for direct methanol fuel cells." Fuel **81**: 2177-2190.
- <sup>66</sup> Che, G., B. B. Lakshmi, et al. (1999). "Metal-Nanocluster-filled carbon nanotubes : catalytic properties and possible applications in electrochemical energy storage and production." Langmuir **15**: 750-758.
- <sup>67</sup> Choi, H. C., M. Shim, et al. (2002). "Spontaneous reduction of metal ions on the sidewalls of carbon nanotubes." J. Am. Chem. Soc. **124**: 9058-9059.
-

- 
- <sup>68</sup> Chen, W.-X., J. Y. Lee, et al. (2004). "Preparation of Pt and PtRu nanoparticles on carbon nanotubes by microwave-assisted heating polyol process." Mater. Lett. **58**: 3166-3169.
- <sup>69</sup> Carmo, M., V. A. Paganin, et al. (2005). "Alternative supports for the preparation of catalysts for low-temperature fuel cells : the use of carbon nanotubes." J. Power Sources **142**: 169-176.
- <sup>70</sup> Xing, Y. (2004). "Synthesis and electrochemical characterization of uniformly-dispersed high loading Pt nanoparticles on sonochemically-treated carbon nanotubes." J. Phys. Chem. B **108**: 19255-19259.
- <sup>71</sup> Rajalakshmi, N., H. Ryu, et al. (2005). "Performance of polymer electrolyte membrane fuel cells with carbon nanotubes as oxygen reduction catalyst support material." J. Power Sources **140**: 250-257.
- <sup>72</sup> Wang, C., M. Waje, et al. (2004). "Proton Exchange Membrane Fuel Cells with Carbon nanotube based electrodes." Nano Lett. **4**(2): 345-348.
- <sup>73</sup> Girishkumar, G., K. Vinodgopal, et al. (2004). "Carbon nanostructures in portable fuel cells : single-walled carbon nanotube electrodes for methanol oxidation and oxygen reduction." J. Phys. Chem. B **108**: 19960-19966.
- <sup>74</sup> Watanabe, M., S. Saegusa, et al. (1989). "High platinum electrocatalyst utilizations for direct methanol oxidation." J. Electroanal. Chem. **271**: 213-220.
- <sup>75</sup> Jalan, V. M. and C. L. Bushnell (1979). Method for producing highly dispersed catalytic platinum. USA, United Technology Corporation, Hartford, Conn., US Patent 4136059
- <sup>76</sup> Girishkumar, G., M. Rettker, et al. (2005). "Single-wall carbon nanotube-based proton exchange membrane assembly for hydrogen fuel cells." Langmuir **21**: 8487-8494.
- <sup>77</sup> Mu, Y., H. Lian, et al. (2005). "Controllable Pt nanoparticle deposition on carbon nanotubes as an anode catalyst for direct methanol fuel cells." J. Phys. Chem. B **109**: 22212-22216.
- <sup>78</sup> Gray, J. J. and R. T. Bonnecaze (2000). "Adsorption of colloidal particles by Brownian dynamics simulation : kinetics and surface structures." J. Chem. Phys. **114**(3): 1336-1381.
- <sup>79</sup> Adamczyk, Z., K. Jaszczolt, et al. (2004). "Irreversible adsorption of particles at random-site surfaces." J. Chem. Phys. **120**(23): 11155-11162.
- <sup>80</sup> Schaaf, P., J.-C. Voegel, et al. (1998). "Irreversible deposition / adsorption processes on solid surfaces." Ann. Phys. Fr. **23**(6).
- <sup>81</sup> Jensen, T. R., M. L. Duval, et al. (1999). "Nanosphere lithography : effect of the external dielectric medium on the surface plasmon resonance spectrum of a periodic array of silver nanoparticles." J. Phys. Chem. B **103**: 9846-9853.
- <sup>82</sup> Miller, M. M. and A. A. Lazarides (2005). "Sensitivity of metal nanoparticle surface plasmon resonance to the dielectric environment." J. Phys. Chem. B **109**: 21556-21565.
- <sup>83</sup> Maoka, T. (1988). "Electrochemical reduction of oxygen on small platinum particles supported on carbon on concentrated phosphoric acid - I. Effects of platinum content in the catalyst layer and operating temperature of the electrode." Electrochim. acta **33**(3): 371-377.
- <sup>84</sup> Giner, J., J. M. Parry, et al. (1969). "Methods for characterizing the structure and electrochemical behavior of teflon-bonded Pt electrodes." J. Electrochem. Soc. **116**: 12.
- <sup>85</sup> Bico, J. (2000). « Mécanismes d'imprégnation : surfaces texturées, bigouttes, poreux ». Thèse de l'Université Paris VI.
- <sup>86</sup> Clavilier, J., R. Faure, et al. (1980). "Preparation of monocrystalline Pt microelectrodes and electrochemical study of the plane surfaces cut in the direction of {111} and {110} planes." J. Electroanal. Chem. **107**: 205-209.
- <sup>87</sup> Ross, P. N. (1979). "Structure sensitivity in the electrocatalytic properties of Pt." J. Electrochem. Soc. **126**(1): 67-77.
- <sup>88</sup> Bard, A. J. and L. R. Faulkner (1980). Electrochemical methods - Fundamentals and Applications, John Wiley & Sons.
-

- 
- <sup>89</sup> Estephan, Z. G., L. Alawieh, et al. (2007). "Oxygen reduction at nanostructured electrodes assembled from polyacrylate-capped Pt nanoparticles in polyelectrolyte." *J. Phys. Chem. C* **111**: 8060-8068.
- <sup>90</sup> Sun, X., R. Li, et al. (2003). "Composite electrodes made of Pt nanoparticles deposited on carbon nanotubes grown on fuel cell backings." *Chem. Phys. Lett.* **379**: 99-104.
- <sup>91</sup> Maye, M. M., J. Luo, et al. (2003). "XPS Study of the activation of molecularly linked gold nanoparticle catalysts." *Langmuir* **19**: 125-131.
- <sup>92</sup> Luo, J., V. W. Jones, et al. (2002). "Thermal activation of molecularly-wired gold nanoparticles on a substrate as catalysts." *J. Am. Chem. Soc.* **124**: 13988-13989.
- <sup>93</sup> Raynal, F., A. Etcheberry, et al. (2006). "Characterization of the unstability of 4-mercaptoaniline capped platinum nanoparticles solution by combining LB technique and XPS." *Appl. Surf. Science* **252**(6): 2422-2431.
- <sup>94</sup> Lindberg, B. J., K. Hamrin, et al. (1970). "Molecular spectroscopy by means of ESCA - II. Sulfur Compounds. Correlation of electron binding energy with structure." *Phys. Scr.* **1**: 286-298.
- <sup>95</sup> Lahmani, M., et al., *Nanomatériaux et nanochimie*, in *Les nanosciences*, Belin, Editor. 2006.
- <sup>96</sup> Pesika, N. S., K. J. Stebe, et al. (2006). "Kinetics of desorption of alkanethiolates on gold." *Langmuir* **22**: 3474-3476.
- <sup>97</sup> Rosario-Castro, B. I., E. R. Fachini, et al. (2006). "Electrochemical and surface characterization of 4-Aminothiophenol adsorption at polycrystalline platinum electrodes." *Langmuir* **22**: 6102-6108.
- <sup>98</sup> Widrig, C. A., C. Chung, et al. (1991). "The electrochemical desorption of n-alkanethiol monolayers from polycrystalline Au and Ag electrodes." *J. Electroanal. Chem.* **310**: 335-359.
- <sup>99</sup> Solla-Gullon, J., E. Lafuente, et al. (2007). "Electrochemical characterization and reactivity of Pt nanoparticles supported on single-walled carbon nanotubes." *Electrochim. acta* **52**: 5582-5590.
- <sup>100</sup> Faraday, M. (1857). "Experimental relations of gold (and other metals) to light." *Phil. Trans. Roy. Soc. London* **147**: 145-181.
- <sup>101</sup> Turkevich, J., P. C. Stevenson, et al. (1951). "A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold." *Discuss. Faraday Soc.* **11**: 55.
- <sup>102</sup> Frens, G. (1973). *Nature* **241**: 20.
- <sup>103</sup> Mulvaney, P., M. Giersig, et al. (1993). *Langmuir* **9**: 3408.
- <sup>104</sup> Brust, M., M. Walker, et al. (1994). "Synthesis of thiol-derivatised gold nanoparticles in a two-phase liquid-liquid system." *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*: 801-802.
- <sup>105</sup> Hostetler, M. J., J. E. Wingate, et al. (1998). "Alkanethiolate Gold Cluster Molecules with Core Diameters from 1.5 to 5.2 nm : Core and Monolayer Properties as a Function of Core Size " *Langmuir* **14**: 17-30.
- <sup>106</sup> Herricks, T., J. Chen, et al. (2004). "Polyol Synthesis of Platinum Nanoparticles: Control of Morphology with Sodium Nitrate." *Nano Lett.* **4**: 2367-2371.
- <sup>107</sup> Yan, L., C. Marzolin, et al. (1997). "Formation and reaction of interchain carboxylic anhydride groups on self-assembled monolayers on gold." *Langmuir* **13**(25): 6704-6712.
- <sup>108</sup> Shon, Y.-S. and H. Choo (2003). "Organic reactions of monolayer protected metal nanoparticles." *C. R. Chimie* **6**: 1009-1018.
- <sup>109</sup> Iijima, S. (1991). "Helical microtubules of graphite carbon." *Nature* **354**: 56-58.
- <sup>110</sup> Pinault, M., V. Pichot, et al. (2005). "Evidence of sequential lift in growth of aligned multiwalled carbon nanotube multilayers." *Nano Lett.* **5**(12): 2394-2398.
- <sup>111</sup> Pinault, M., M. Mayne-L'Hermite, et al. (2004). "Carbon nanotubes produced by aerosol pyrolysis: growth mechanisms and post-annealing effects." *Diamond Rel. Mater.* **13**: 1266-1269.
- <sup>112</sup> Conway, B. E. (1995). "Electrochemical Oxide Film Formation at Noble Metals as Surface-Chemical Process." *Prog. Surf. Sci.* **49**(4): 331-452.
-

---

<sup>113</sup> Lide, D. R., Ed. (1995). Handbook of chemistry and physics, CRC Press.

<sup>114</sup> Raynal, F., A. Etcheberry, et al. (2004). "Quantitative analysis and thickness dependance study of Langmuir-Blodgett films of functionalized platinum nanoparticles by X-Ray Photoelectron spectroscopy." Appl. Surf. Science **236**: 198-207.

---

---

---

---

---

---

---

## Résumé

Ce travail porte sur la réalisation et la caractérisation d'électrodes pour piles à combustible (PAC). L'approche bottom-up adoptée associe par voie liquide des nanoparticules de platine enrobées par des molécules (NP) et des nanotubes de carbone (NT) préformés afin d'obtenir une dispersion liquide de nanocomposite. Ce procédé original permet de contrôler dans une large gamme la couverture des nanotubes de carbone par les nanoparticules de platine. Puis, par filtration sur feutre de carbone nous obtenons des électrodes de PAC avec des couches actives de compositions très diverses (1 à 300  $\mu\text{g Pt/cm}^2$ , épaisseurs de 10 à 80  $\mu\text{m}$ ). Nous avons ensuite qualifié *ex situ* ces électrodes à l'aide de paramètres pertinents. Nous avons utilisé la voltampérométrie cyclique dans les conditions où les électrodes sont imprégnées d'électrolyte et calculé ces paramètres pour chaque électrode. Des différences observées dans ces paramètres entre deux méthodes d'imprégnation des électrodes ont révélé l'importance des modulations de mouillabilité des couches actives avec le rapport massique NP/NT et la nature de l'enrobage des nanoparticules. Cela débouche sur la possibilité de réaliser des électrodes modèles permettant à terme d'optimiser la gestion des points triples et donc l'utilisation du catalyseur dans les électrodes de PAC. Des tests en pile avec nos électrodes illustrent ainsi la possibilité de diminuer à l'avenir de manière très significative les densités de platine dans les PAC.

**Mots-clefs** : nanocomposites, piles à combustible, densité de platine, nanoparticules, nanotubes, électrodes poreuses, réduction de l'oxygène, mouillabilité

## Abstract

This work aims at the realisation and characterization of electrodes for fuel cells. We used a bottom-up approach that enabled to make liquid dispersions of preformed organically capped nanoparticles (NP) deposited on carbon nanotubes (NT). This original process enables the control of the covering of the nanotubes by the nanoparticles over a wide range. Then, filtration of the dispersions on carbon felt gives fuel cell electrodes of various compositions (1-300  $\mu\text{g Pt/cm}^2$ , 10-80  $\mu\text{m}$  thickness). These electrodes were characterized *ex situ* thanks to relevant parameters. We used cyclic voltametry in the conditions where the electrodes are flooded by the electrolyte and we calculated these parameters for each electrode. Some differences in the values of the parameters between two methods of impregnation were observed. They revealed the importance of the modulations of the wettability of the active layers with the NP/NT mass ratio and the nature of the capping of the nanoparticles. This implies the possibility of making model electrodes which could enable the optimization of triple phase boundaries and therefore the utilization of the catalyst in the fuel cell. Fuel cell tests using our electrodes illustrate the possibility to reduce significantly the platinum surface densities in these devices.

**Keywords** : nanocomposites, fuel cells, platinum density, nanoparticles, nanotubes, porous electrodes, oxygen reduction, wettability

---